

А. Л. Павлов

ГЕНЕЗИС
магматических
магнетитовых
месторождений



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ
Выпуск 552

А. Л. ПАВЛОВ

ГЕНЕЗИС МАГМАТИЧЕСКИХ МАГНЕТИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Ответственный редактор
д-р геол.-мин. наук *В. Н. Шаронов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск • 1983

УДК 553.12 + 553.3

П а в л о в А. Л. Генезис магматических магнетитовых месторождений. — Новосибирск: Наука, 1983.

Представлен оригинальный материал, по-новому освещающий генезис магматических магнетитовых месторождений. Впервые дается наиболее полное физико-химическое обоснование условий образования магматических магнетитовых месторождений. Учитывая неизбежность и однонаправленность процессов ферритизации в силикатных расплавах на магматической стадии процесса, автором делается вывод о более широком развитии магматических магнетитовых месторождений железа, чем это предполагалось ранее.

Для геологов-рудников, занимающихся вопросами рудообразования, и петрологов, интересующихся вопросами эволюции силикатных расплавов.

Ил. 22, табл. 7, библиогр. 173.

ВВЕДЕНИЕ

Многие залежи ферритных, окисно-ферритных и сульфидных руд, тесно ассоциированных с изверженными горными породами, зачастую относятся в генетической классификации к магматическим сегрегационным месторождениям. Это, как замечает Ф. Г. Смит [1968], само по себе указывает на предполагаемое образование их посредством кристаллизации и осаждения рудных минералов из силикатного расплава или посредством выделения несмешивающейся рудной жидкости, после чего происходит осаждение и накопление более тяжелых фаз.

Следует напомнить, что еще в 1920-х годах Дж. Сперр [Сперр и др., 1933] попытался ввести представление об образовании рудных месторождений в общую схему эволюции изверженных горных пород. По его мнению, руды образовались из остаточной магмы, концентрировавшей в себе находившиеся в магме металлы.

Особенно популярной теория рудной магмы была в 20-е годы, чему в немалой степени способствовали замечательные труды Ф. Ю. Левинсона-Лессинга [1952], А. Н. Заварицкого [1922], А. Е. Ферсмана [1958] и других известных геологов, широко использовавших для анализа расплавных систем новейшие достижения в области физико-химии пирометаллургических процессов. Они пытались теоретически обосновать идею обособления рудной магмы и на природных объектах старались показать, что целый ряд рудных залежей, например магнетитовых, представляет собой интрузивные тела, отделившиеся от силикатного расплава и затем внедрившиеся в земную кору. Такие рудные тела рассматривались как отдельные интрузивные фазы в составе сложных магматических комплексов. Коматматичность таких рудных образований не вызывала сомнений. Уже в то время, как это справедливо было подмечено Ф. Ю. Левинсоном-Лессингом [1952], вопрос заключался не в том, являются ли эти месторождения магматическими образованиями, а в том, на какой стадии магматического процесса происходило обособление магматических руд и каковы причины, обусловившие концентрацию рудного вещества, первоначально находившегося в магме в рассеянном состоянии.

Дискуссия по поставленным вопросам, прямо или косвенно касаясь проблемы рудной магмы, продолжается и до настоящего времени. Обсуждаются проблемы, касающиеся причин дифферен-

циации 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.

Однако однозначных решений по затронутым проблемам еще не получено. Данное обстоятельство связано прежде всего с тем, что, начиная с 40-х годов, в связи с развитием гипотетических представлений о метасоматических процессах, разработанных Д. С. Коржинским [1955], гипотеза магматического генезиса рудных тел стала отходить на задний план и была незаслуженно забыта. В свете новых представлений многие рудные месторождения и в первую очередь магнетитовые, ранее считавшиеся магматическими, стали рассматриваться как послемагматические.

Следует подчеркнуть, что, вероятно, трудно найти месторождение, в котором бы метасоматические процессы не были проявлены в той или иной мере. Однако в ряде случаев они оказываются наложенными на более ранние магматические продукты, затушевывая истинную картину рудообразования. И это не удивительно, ибо если принять во внимание, что такие расплавы, как рудные магмы, в силу своей специфики, как правило, должны быть насыщены флюидной фазой, то формирование околорудного ореола измененных пород следует считать логическим завершением магматической истории рудного месторождения.

Исследования последних лет, проведенные в СССР, Канаде, Чили, Иране, на Африканском континенте, позволили вновь акцентировать внимание на вопросе о существовании рудной магмы. Описаны магнетитовые месторождения, железо которых, как полагают авторы [Старостип; Кудрявцева, 1973; Badham, Morton, 1977; и др.], транспортировалось в виде рудных ферритных расплавов, отделившихся от материнских силикатных магм, а метасоматические процессы были проявлены на постмагматической стадии и являлись наложенными. К тому же появившиеся в последнее время многочисленные публикации обращают внимание исследователей, с одной стороны, на восстановительную реакцию магматогенных флюидов, в которых зачастую отсутствуют вода и углекислота при преобладании таких соединений, как молекулярный водород, моноокись углерода и углеводородные газы, а с другой стороны, на широкое проявление ликвационных процессов в природных, в том числе и рудных, объектах как в микро-, так и в макромасштабах.

Однако физико-химических разработок, подтверждающих правомерность гипотез о магматических месторождениях, и до настоящего времени недостаточно. Ранее [Павлов, 1979; Павлов, Дымкин, 1979] были проведены термодинамические расчеты, позволяющие выдвинуть и обосновать принципиальную модель, объясняющую причины и неизбежность отделения рудного рас-

плава в процессе дифференциации исходных силикатных расплавов. Внимание акцентировалось прежде всего на активной роли щелочей и воды, ассимиляция которых, предопределяя процессы ферритизации, лежит в основе дифференциации силикатных расплавов.

В предлагаемой книге, которая является логическим продолжением и развитием работ автора по термодинамике процессов ферритизации в силикатных расплавах в связи с проблемами рудообразования [Павлов, 1976, 1979, 1980; Павлов, Дымкин, 1979], идея о ферритизации силикатных расплавов получает более глубокое физико-химическое обоснование. В монографии помимо чисто умозрительных схем разбираются и обосновываются модели, реализация которых в природных условиях не вызывает сомнения. К таковым, например, относятся процессы ферритизации силикатных расплавов при ассимиляции последними карбонатного материала, соленосных отложений и т. д.

Основным методом исследования закономерностей развития геохимических процессов был метод термодинамического анализа как новых, так и уже известных химических реакций, позволяющий наметить и реально оценить новые закономерности образования и разрушения молекул и структурных группировок в силикатных, окисно-силикатных и силикатно-ферритных расплавах. По глубокому убеждению автора предлагаемые причины и пути перерождения силикатных расплавов в связи с процессами ферритизации и с учетом ликвационных явлений в магме имеют первостепенное значение не только для понимания генезиса магматических магнетитовых месторождений, но принципиально важны для решения задач чисто петрологического плана.

**МАГМАТИЧЕСКИЙ ТИП
ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
И ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ИХ РАЗВИТИЯ И РАЗМЕЩЕНИЯ**

Г л а в а I

**ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СВЯЗИ
МАГМАТОГЕННОГО МАГНЕТИТОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ
С ИЗВЕРЖЕННЫМИ ГОРНЫМИ ПОРОДАМИ**

Полигенность магнетита и гематита широко известна исследователям, изучающим генетические особенности железорудных месторождений. Данное обстоятельство нашло свое отражение прежде всего в том, что в минералогических монографиях при характеристике происхождения магнетита и гематита (например, [Годовиков, 1975]) подчеркивается присутствие этих минералов практически во всех типах изверженных горных пород. Образование гематитовых, магнетитовых и гематит-магнетитовых рудных тел связывают с магматической дифференциацией силикатных расплавов.

Широко известны находки гематита и магнетита в пегматитах. Гематит и магнетит — обычные минералы скарновых и гидротермальных жильных месторождений. При этом температурный интервал образования этих минералов достаточно широк. Их синтез из водных растворов отмечается как при повышенных температурах, так и в условиях низких температур и давлений [Павлов, 1964].

Особый интерес представляют скопления магнетита, связанные с основными, кислыми и щелочными изверженными породами, магнетитовые лавы с гематитом (влк. Лако, Чили), а также присутствие магнетита и гематита в качестве порообразующего минерала в рудных порфирах и порфиритах.

Анализируя доли отдельных генетических групп месторождений в мировой добыче железных руд, Г. Шнейдерхен [1958] приходит к выводу о том, что доля магматогенной группы железорудных месторождений составляет 23,5% (осадочная группа — 29,5%, метаморфическая — 47%). При этом доля магматических железных руд составляет 8,2%, а доля контактово-метасоматических и гидротермальных месторождений железа достигает 15,3%.

И хотя приведенные данные носят приближенный характер, они свидетельствуют о том, что на магматической стадии эволю-

ции силикатных расплавов процессы дифференциации вещества, приводящие к формированию магматических месторождений железа, должны быть широко развиты, подчиняясь вполне определенным физико-химическим закономерностям. Остановимся на этих вопросах более подробно.

Суммируя данные по магматическим месторождениям вообще и железорудным месторождениям в частности, В. И. Смирнов [1969] приводит следующую общую схему формирования этих месторождений.

Прежде всего, подчеркивается, что магматические месторождения формируются в процессе дифференциации металлоносной магмы непосредственно из расплава ультраосновного, основного или щелочного составов.

При этом если магма рудно-силикатного состава при охлаждении расщепляется на две несмешивающиеся жидкости — рудную и силикатную, то раздельная кристаллизация их должна привести к образованию **ликвационных** магматических месторождений.

В случае вхождения металлов в исходных силикатных магмах в состав минералов ранней кристаллизации образуются **раннемагматические** (сегрегационные, аккумулятивные) месторождения.

И, наконец, при кристаллизации рудных минералов из остаточных расплавов при более низких температурах после затвердевания главной массы порообразующих силикатов создаются условия для образования **позднемагматических** (гистеромагматических, фузивных) месторождений.

По геологическим условиям образования и размещения считается установленным, что рудные тела всех типов магматических месторождений располагаются внутри или по ближайшей периферии породивших их интрузивов [Смирнов, 1969]. Не исключается возможность локализации сульфидных и окисных руд магматических месторождений за пределами породивших их интрузивов. Примерами этому могут служить дискордантные жилы и залежи сульфидных и титаномагнетитовых руд, представляющие собой особые месторождения, образованные из самостоятельных рудных магм [Шнейдерхен, 1958]. В таком случае, по мнению Г. Шнейдерхена, их следует рассматривать как «выделения при расщеплении в жидком состоянии» или как остаточные расплавы, которые внедрились в виде самостоятельной рудной магмы при значительном участии летучих компонентов.

Температурные условия формирования магматических месторождений колеблются в очень широком интервале. Считается установленным [Смирнов, 1969], что температура формирования магматических месторождений изменяется от 1500 до 300°C — температуры выделения рудообразующих сульфидов некоторых магматических месторождений.

Подобные низкие температуры кристаллизации рудообразующих минералов, соответствующие температурам гидротермального рудообразования, как представляется автору, лежат в основе появления гипотез, рассматривающих образование магматических

месторождений типа Садбери как результат «гидротермального замещения». Критический анализ литературы США и Канады по данному вопросу, изданной с 1904 г., с учетом результатов многочисленных экспериментов и микроскопических исследований позволил Г. Шнейдерхену [1958] следующим образом сформулировать основные черты генезиса месторождений Садбери.

Еще на глубине при остывании мощной массы кварцдиоритового состава значительная часть водосодержащего сульфидного расплава могла отделиться от силикатной части магмы, которая внедрилась вдоль гигантской тектонической зоны. Здесь в связи с ограниченными тепловыми конвекционными потоками имела место гравитационная дифференциация на месте. При кристаллизации возникли нижний кварцдиоритовый донный слой, средняя зона норитов и верхняя зона гранофировых микрогранитов.

Остатки сульфидного расплава в норитовой магме затвердели после порообразующих силикатов. Эти сульфиды представляли собой лишь очень малую часть всех первоначальных их запасов.

Вскоре отщепившаяся ранее на глубине главная сульфидная магма заполнила значительную часть тектонических нарушений в зоне дислокаций и дроблений и, сформировав «ответвления», внедрилась в главное тело по контактной плоскости лежащего бока. В этот момент образовались преимущественно в глубоких частях мульды большие и богатые рудные тела, инъецировавшие не только нориты кровли, но и боковые породы лежащего бока. Особое внимание Г. Шнейдерхеп [1958] обращает на то обстоятельство, что вследствие более высокого содержания воды эта сульфидная магма вызвала существенные изменения ранее откристиллизовавшихся силикатов вплоть до их преобразования в тремолит, гранат и хлорит. Вполне естественно, что кристаллизация газодонасыщенного сульфидного расплава протекала при температурах порядка 600—300°C.

В процессе дальнейшего охлаждения из отделившихся остаточных водных растворов, по мнению Г. Шнейдерхена, выделились пирит, полидимит, виоларит, красный миллерит и другие сульфидные минералы. Поздняя гидротермальная сульфидная минерализация свинца, цинка, меди, мышьяка и олова, отложенная совместно с кварцем, хлоритом и карбонатами, представляющая более молодые и узлокальные образования, не имела непосредственной связи с собственно магматическими медно-никелевыми месторождениями.

Таким образом, приведенный пример, свидетельствуя о возможности кристаллизации водонасыщенной сульфидной магмы при температурах, отвечающих температурам послемагматических гидротермальных процессов, а также наличие эпимагматических образований сульфидов, кристаллизующихся из остаточных водных растворов, служат дополнительным подтверждением существования широкого температурного интервала формирования магматических месторождений вообще и ликвационных месторожде-

ний сульфидного типа в частности. С другой стороны, именно в самом факте существования газонасыщенных рудных расплавов (магм) следует искать корни заблуждений, приводящих к трактовке истинно магматических месторождений, как месторождений «гидротермального замещения». Детально с физико-химических позиций этот вопрос будет рассмотрен ниже в специальной главе.

Возвращаясь к общему обзору физико-химических условий образования магматических месторождений, следует акцентировать внимание на следующих особенностях процессов рудообразования.

Кристаллизационная дифференциация считается основным определяющим фактором концентрации руды ранне- и позднемагматических месторождений цветных и черных металлов. Однако наблюдаются дискордантные дайки, жилы и залежи сульфидных, титаномагнетитовых, магнетит-апатитовых, магнетитовых и других руд, которые встречаются как совместно с месторождениями кристаллизационной дифференциации, так и представляют собой самостоятельные месторождения. Вероятнее всего, последние могли образоваться только из самостоятельных рудных магм. По Г. Шнейдерхену [1958] их следует рассматривать как «выделения при расщеплении в жидком состоянии», аналогичные сульфидным медно-никелевым месторождениям, или как остаточные расплавы, которые внедрялись в виде самостоятельной рудной магмы при значительном участии легколетучих компонентов.

В этом случае, как полагает Г. Шнейдерхен, данные месторождения следует относить к переходным месторождениям промежуточной группы — к магматическим пневматолитовым. При этом следует помнить, что основная масса рудного вещества была сконцентрирована уже на магматической стадии и основные рудные залежи сформировались при кристаллизации рудного расплава, насыщенного летучими компонентами, при его внедрении в геологически благоприятные структурные ловушки.

Существует ряд общепринятых закономерностей, лежащих в основе разделения рудно-силикатной магмы на две или несколько несмешивающихся жидкостей. Так, применительно к ликвационным месторождениям сульфидного типа основными причинами, влияющими на ликвацию сульфидно-силикатной магмы, являются [Смирнов, 1969]:

- 1) концентрация серы в исходном расплаве;
- 2) общий состав силикатной магмы, особенно содержание в ней железа, магния и кремния;
- 3) содержание халькофильных элементов в жидкой силикатной фазе;
- 4) снижение растворимости сульфидов в силикатном расплаве при снижении температуры.

Не последняя роль в ликвации расплава на силикатную и сульфидную части отводится процессам ассимиляции магмой боковых пород, нарушающих химическое равновесие в расплавной системе.

Применительно к магматическим железорудным, в особенности магнетитовым, месторождениям важная роль в ликвационных явлениях отводится процессам ферритизации железистых силика-

тов исходного расплава [Павлов, 1979; Павлов, Дымкин, 1979 и др.]. Подобный подход к решению генетических вопросов магматических железорудных месторождений позволяет обосновать наиболее вероятное направление эволюции физико-химических параметров магматических рудно-силикатных систем, предопределяющее обособление путем ликвации ферритных рудных магм. При этом появление в исходном железосодержащем силикатном расплаве крупных анионных комплексов трехвалентного железа ($\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$) связывается не только с ростом P_{O_2} системы, но прежде всего с ростом окислительных свойств силикатного расплава при его обогащении щелочными и щелочноземельными окислами и (или) водой. В анализируемых вариантах образование в расплаве вместо катионов двухвалентного железа анионных комплексов $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$ уже само по себе предопределяет разрыв смесимости в системе, приводя к процессам ликвации первично однородного силикатного расплава на рудную и силикатную жидкости.

Именно склонность к несмесимости в определенных условиях при добавках подходящих веществ и снижении температуры в окисно-силикатных расплавах, открытая еще в 20-х годах Д. Грейгом, по мнению Р. Фишера [1954], может привести к образованию двух жидкостей, что дает основание согласиться со сторонниками ликвационной теории, делающих выводы о существовании несмесимости на основании петрографических исследований.

Однако, если существование несмесимости между силикатными и сульфидными расплавами, обнаруженное Фогтом, получило подтверждение при изучении природных объектов [Скиннер, Пек, 1973], то применительно к окисно-силикатным расплавам однозначные петрографические примеры ликвационной дифференциации вещества практически отсутствуют, ибо помимо ликвационной трактовки эти примеры допускают и другие возможные объяснения [Фишер, 1954]. Однако экспериментальные исследования в этой области [Григорьев, 1935; Фишер, 1954] свидетельствуют о большом влиянии летучих составных частей и щелочей на несмесимость в окисно-силикатных расплавах, проливая свет на возможную природу и механизм формирования и обособления рудных ферритных магм. Более того, расчетно-теоретические исследования процессов ферритизации силикатных расплавов [Павлов, Дымкин, 1979] позволяют утверждать, что при реализации анализируемых условий (рост P_{O_2} , возрастание концентрации свободных ионов кислорода O^{2-} как функции концентрации окислов щелочных металлов, повышение активности H_2O в расплаве, содержащем железистые силикаты и др.) процессы перевода двухвалентного железа силикатов в трехвалентное железо ферритов — процессы **обязательные и неизбежные**, что, в свою очередь (при определенных концентрациях компонентов в системе), предопределяет **неизбежность** протекания ликвационных процессов в связи с образованием рудной жидкости, слабо растворяющейся или практически не растворяющейся в силикатной жидкости. В свете выше-

изложенного наблюдаемые в природе четкие границы геологических тел, возникших при дифференциации окисно-силикатно-ферритного расплава, следует считать иллюстрацией теории ликвидационной дифференциации (ниже будет дано физико-химическое обоснование процессов, вызывающих несмесимость в рудно-силикатных расплавах).

В целом же процессы перерождения силикатных расплавов в рудогенерирующие магмы должны находить свое выражение в геохимических особенностях магматических пород, с которыми связывается магматогенное железоруднение. И в первую очередь эта специфика развития рудогенерирующего магматического комплекса должна выражаться в повышении общей щелочности интрузивных пород, с которыми ассоциируют железорудные месторождения.

Эта особенность железоносного магматизма отмечалась многими исследователями, изучавшими генетические особенности магматогенного железоруднения. Например, исследуя эндогенное железоруднение в Западной Сибири, М. А. Усов [1933, 1937] писал, что рудопродуктивность магмы зависит не только от ее первичных свойств, но и от состава преобразуемых в магму толщ. В железорудных месторождениях Горной Шории силикатный расплав становится железорудогенерирующим в результате ассимиляции магмой известняков на глубине. Поэтому, в связи с усвоением на глубине известняков, интрузивные породы, с которыми ассоциируют железорудные месторождения, в большинстве случаев имеют сиенитовый или, вернее, монцонитовый характер со склонностью к щелочному проявлению [Усов, 1933].

Ю. А. Кузнецов [1932], выделяя в Западной Сибири два разновозрастных и разнофациальных железоносных интрузивных комплекса, полагал, что более древняя и более глубинная интрузия становилась рудогенерирующей лишь в тех областях, где имелись такие мощные реагенты, как известняки.

Особого внимания в этом отношении заслуживают работы П. И. Лебедева [1933, 1934], который в формировании железорудных месторождений Западной Сибири придавал особое значение типу рудогенерирующих магм и особенностям их петрогенезиса. Учитывая пространственную ассоциацию ряда железорудных месторождений с областями развития основных пород, П. И. Лебедев предположил, что пестрые гранитоидные интрузии и сиениты, с которыми связываются железорудные месторождения, образуются при гранитизации основных пород глубинным гранитным флюидом. В результате развития этого процесса в одних случаях образуются своеобразные порфиры и магнетитовые кератофиры-сиениты с магнетитом в качестве порообразующего компонента, а в других случаях — железорудные месторождения. Предположительно к таким месторождениям П. И. Лебедев относил Тейское месторождение с характерным для него парагенезисом магнетита и серпентина. В целом придерживаясь предложенной генетической схемы, П. И. Лебедев придавал большое значение

такому поисковому признаку, как парагенезис сиенит + магнетит; кератофир + сиенит + магнетит. При этом рудоносные сиениты рассматривались как продукты реакции основных и кислых магм в присутствии известняков.

Позднее вопрос о роли магматического замещения в формировании рудоносных магматических комплексов и о влиянии региональных особенностей магматизма на характер связи железорудопроявлений с магматическими образованиями Западной Сибири развивался в работах Г. Л. Поспелова [1955, 1957]. Изучая петрогению железоносного магматизма, Г. Л. Поспелов пришел к выводу о том, что железорудные (и иные) месторождения образуются в областях широкого развития процессов дорудного магматического замещения. Рудообразование как бы представляется длительно и многократно развивающимся дорудным магматическим замещением. В связи с широким развитием при магматическом замещении процессов «порфиритизации» и «порфиризации» толщ, представляющими массовое пропитывание и пронизывание магматическим материалом эффузивно-осадочных толщ в субэффузивных условиях, рудные тела располагаются как бы целиком среди эффузивов [Поспелов, 1955].

Следует отметить, что при анализе связи магматогенного железоруднения с магматизмом в пределах Алтае-Саянской области Г. Л. Поспелов [1958] тоже обращал внимание исследователей на ассоциацию магматогенных железорудных месторождений со щелочными интрузивами и гранитоидными интрузивами повышенной основности и щелочности. Им было подчеркнуто, что характерной особенностью железоносного магматизма Алтае-Саянской области являются тесные ассоциации большинства магматогенных железорудных месторождений района с сиенитами, монцонитами, граносиенитами, альбититами (Таштагол, Шерегеш, Анзас, Абакан, Тея, Ирба, Ампалык и многие другие).

Таким образом, судя по литературным данным [Усов, 1933; Лебедев, 1934; Кузнецов, 1956; Корель, 1956; Поспелов, 1958; и др.], особая продуктивность по железу интрузий повышенной щелочности как проявление некоторой широко выраженной закономерности давно уже отмечалась исследователями, анализирующими парагенетические связи железорудных месторождений с интрузивным магматизмом. Поэтому, подводя итоги анализу петрографических особенностей железоносного магматизма в пределах разных петрографических провинций Алтае-Саянской области, Г. Л. Поспелов [1958] подчеркивал, что любые сиениты на востоке Алтае-Саянской области, за исключением, вероятно, нефелиновых и некоторых щелочных, следует рассматривать как возможно сопровождающиеся железоруднением. Более того, «...локальные зоны развития сиенитовых, малых граносиенитовых, альбититовых и других интрузий данного типа должны рассматриваться на востоке Алтае-Саянской области как важные поисковые направления, а сами сиенитовые интрузии, особенно в тех случаях, когда они сопровождаются альбитофиро-кератофиро-

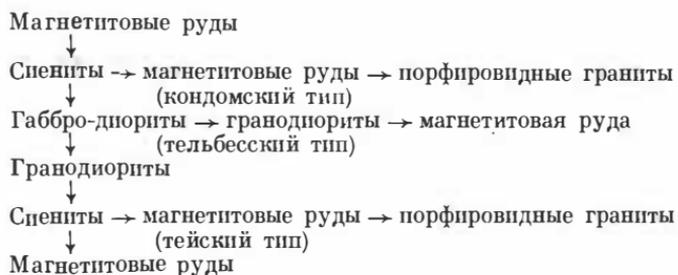
выми вмещающими толщами, — как важные косвенные поисковые признаки на железорудные месторождения и рудные узлы».

Что же касается габбро-перидотитовой формации, к которой принадлежат интрузии железоносных (титаномагнетитовых) габбро, то, по мнению Г. Л. Поспелова [1958], самостоятельность поведения, характерные петрографические и металлогенические особенности, являющиеся типовыми, присущими этой интрузивной формации во всех районах, где она проявляется, указывают на то, что формация представляет собой продукт особой генетической линии развития основных магм, завершившегося рудообразующей деятельностью. При этом, что отмечалось почти всеми исследователями в Алтае-Саянской области [Поспелов, 1958], именно с этой линией развития основного магматизма и связаны те интрузии щелочных сиенитов, которые характеризуются переходами в основные и ультраосновные породы, склонностью к стратификации и тем, что с ними не ассоциируют никакие типичные постмагматические месторождения.

Таким образом, подмеченная закономерность связи магматогенного железоороуднения с изверженными породами, щелочной потенциал которых достаточно высок (породы, которые Ф. Ю. Левинсон-Лессинг [1952] предложил называть «щелочными», так как в них щелочи преобладают над щелочноземельными элементами), подтверждает мнение о том, что именно повышение щелочности расплавов влияет на образование железорудных месторождений. А так как повышение щелочности расплавов обычно связывается не только с деятельностью трансмагматических флюидов, но и с ассимиляционными процессами, не случаен факт проявления процессов железоороуднения [Поспелов, 1958] в заключительном периоде развития магматического комплекса и концентрирования главных железорудных узлов и месторождений большей частью по периферии и близ окончаний вытянутых интрузивных масс, т. е. на границах крупных очаговых областей интрузивного магматизма.

По данным Ф. Ю. Левинсон-Лессинга, группа щелочных пород включает в себя: граниты, нордмаркиты, щелочные сиениты, нефелиновые сиениты, тингуаниты, уртиты, ийолиты, ортоклазиты, кварцевые порфиры, липариты, часть ортофиров, трахиты, пантеллериты, кварцевые трахиты, фонолиты, часть нефелинитов и лейцититов. И далее, придерживаясь мнения о том, что характерной чертой щелочных пород следует считать большую роль летучих минерализаторов при их образовании, Ф. Ю. Левинсон-Лессинг писал: «... проблема щелочных пород — это проблема гранитов, проблема кислой магмы». С этой точки зрения, по мнению Ф. Ю. Левинсон-Лессинга, «... гипотеза, которая ищет решения проблемы щелочных пород и процессов дифференциации в явлениях поглощения и ассимиляции с последующим выделением летучих минерализаторов и ликвации представляется... наиболее рациональной». Как будет показано ниже, данный подход и данные подожжения имеют принципиально важное значение для решения

генетических вопросов магматогенного железоруднения. По выражению Г. Л. Поспелова [1958], «... месторождения образуются среди „шапок” осадочно-эффузивных толщ, сформированных по периферии тех комплексных эффузивно-интрузивных масс, корневая интрузивная система которых уходит глубоко в фундамент, подчиняясь региональным зонам глубинных разломов». Как мы видим, подмечены те факты и охарактеризованы те условия эволюции силикатных расплавов, которые, согласно выдвигаемым нами положениям [Павлов, Дымкин, 1979], наиболее благоприятны для реакций ферритизации с последующим обособлением путем ликвации рудной ферритной магмы. Наблюдаемая в железорудных районах северо-востока Алтае-Саянской области смена состава последовательно образующихся изверженных пород позволила наметить [Поспелов, 1958] следующие три типа эволюции интрузивных серий, с которыми связано магматогенное железоруднение: 1) от основных пород непосредственно к щелочным (и далее к кислым), 2) от основных пород к кислым и щелочным (и далее опять к кислым), 3) от основных пород к кислым. Схематически [Поспелов, 1958] эта закономерность выглядит следующим образом:



Таким образом, вырисовывается четкая картина роста щелочного потенциала расплавной системы и как следствие этого — образование магматогенных железорудных месторождений. Эта закономерность, как нам представляется, является выражением и проявлением подмеченной и обоснованной нами закономерности протекания процессов ферритизации расплавов, содержащих железистые силикаты, при обогащении системы окислами щелочных металлов, резко увеличивающих окислительную способность расплавов [Павлов, Дымкин, 1979]. В этом случае парагенетическая связь щелочные породы — магнетитовые руды естественна и закономерна; она отражает определенную и обязательную направленность протекания химических реакций на магматической стадии эволюции рудно-магматической системы. И чем длительнее и интенсивнее процесс магнообразования и дифференциации, тем больше вероятность появления на заключительных этапах развития магматической системы помимо щелочных интрузивных пород магматогенных ферритных рудных тел.

Период максимума железорудообразующей деятельности [Поспелов, 1958] при формировании магматогенных месторождений

Алтае-Саянской области приходится на заключительные стадии развития простых и сложных магматических комплексов, завершающихся гранитоидами или сиенитоидами (т. е. щелочными породами по Ф. Ю. Левинсон-Лессингу). Это обстоятельство служит дополнительным подтверждением правомерности трактовки одновременности формирования щелочной и рудной магмы при перерождении силикатного расплава, богатого железистыми силикатами. Действительно, именно длительный процесс ферритизации силикатных расплавов, содержащих железистые силикаты, может и должен приводить к обособлению, с одной стороны, щелочной силикатной жидкости, а с другой — рудной ферритной жидкости, внедрение и кристаллизация которых определяют формирование как рудных (магнетитовых, гематитовых) тел, так и интрузивных щелочных пород (сиениты, гранодиориты, граниты и др.).

С выдвигаемыми положениями о ведущей роли процессов ферритизации силикатных расплавов согласуются данные многих геологов о том, что главная масса магматогенных месторождений Алтае-Саянской области ассоциирует с небольшими интрузивами, образующими в региональном плане или своеобразные «ореолы» вокруг крупных интрузивов и их скоплений, или самостоятельные линейно вытянутые скопления. Полагают, что подобные пояса развития мелких интрузивных тел проявляются самостоятельно или сопутствуют по периферии крупным интрузивным телам и их скоплениям [Поспелов, 1958]. По мнению Г. Л. Поспелова, это скорее сетчато-жилльно-штокверковые интрузивные образования, занимающие как бы ореольное положение по отношению к скоплению крупных интрузивных масс и более близкие к тем типам интрузий, которые часто называют «малыми» и характеризуются своеобразным составом (диоритовые порфиры, сиениты, альбититы, нордмаркиты, гранит-порфиры, порфиры). Нетрудно видеть, что именно в «ореольных» зонах интрузивного магматизма создается контрастность условий, благоприятствующая процессам ферритизации при ассимиляции в ходе магмообразования различных вмещающих пород, содержащих как железистые силикаты, так и окислы щелочных, щелочноземельных металлов и воды.

При этом приуроченность в региональном плане железорудных узлов Алтае-Саянской области в основном к территориям, относительно богатым карбонатными толщами (что объяснено М. А. Усовым в 1937 г. как результат глубинной ассимиляции известняков магмой, повышающей рудогенерирующие свойства последней [Поспелов, 1958], и отмечено А. С. Калугиным в 1944 г. как широко выраженная закономерность), не только не противоречит установленной нами физико-химической закономерности об интенсификации процессов ферритизации силикатных расплавов при ассимиляции карбонатных пород [Павлов, Дымкин, 1979], но может быть принята в качестве иллюстрации правомерности трактовки обособления рудного вещества на магматической стадии при ассимиляции магмой пород карбонатных толщ.

Помимо вышеприведенных примеров хорошо известен факт парагенетической и генетической связи эндогенных железорудных месторождений с производными не только щелочных, но и основных магм. Примером этому могут служить месторождения ангаро-илимского типа Сибирской платформы, связанные с производными основных магм, железорудные месторождения Восточного и Западного Трансваала в Африке, являющиеся продуктами дифференциации основных и ультраосновных пород комплекса Бушвельд, магнетитовые пироксениты Юго-Восточной Аляски и многие другие.

Примечательно, что в случае с месторождениями Бушвельдского комплекса [Уиллемз, 1973б] общая направленность дифференциации основных и ультраосновных пород характеризуется резким обогащением железом верхней части расслоенной серии, тогда как нижележащая главная зона комплекса представлена преимущественно габброидными породами. Рассмотрим магматические железорудные месторождения, генетически связанные с различными группами изверженных горных пород. Вслед за Уиллемзом [1973б] горные породы, сложенные магнетитом или же обогащенные магнетитом и являющиеся продуктами дифференциации магм различной основности, будем называть **магнетититами** в отличие от гидротермально-метасоматических образований, содержащих магнетит, а их эффузивные аналоги — магнетитовыми (или гематитовыми) порфирами и порфиритами.

Глава II

МАГНЕТИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ И МАГНЕТИТИТЫ, АССОЦИИРУЮЩИЕ С ГЛАВНЫМИ ТИПАМИ ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

МАГНЕТИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ И МАГНЕТИТИТЫ ГРУППЫ ГАББРО-БАЗАЛЬТА

Как уже отмечалось, магнетит и гематит (в особенности магнетит) представлены в изверженных горных породах не только в виде аксессуаров, но, обособляясь на магматической стадии, образуют типично магматические горные породы, кристаллизуясь из рудной или рудно-силикатной магмы. В зависимости от глубины кристаллизации магнетитсодержащих пород и магнетититов, как и в случае с главнейшими типами изверженных горных пород, в природных условиях мы имеем дело с тремя типами этих образований: глубинными полностью раскристаллизованными, гиабиссальными и эффузивными.

Магнетититы с характернейшими признаками изверженного происхождения, ассоциирующие с породами габбро-базальтовой

группы, хорошо известны исследователям и достаточно детально описаны в литературе. Наиболее типичными разновидностями магматических магнетитовых руд, ассоциирующих с глубинными типами группы габбро-базальта, являются ванадиеносные магнетитовые руды Бушвельдского комплекса Южной Африки, детально охарактеризованные Дж. Уиллемзом [1973а, б]. Ниже на основании этих работ на примере Бушвельдского комплекса рассмотрим и выделим характернейшие признаки изверженного происхождения магнетитсодержащих пород и магнетититов **глубинного типа**, ассоциирующих с породами габбро-базальтовой группы.

Итак, грандиозным лополитом, содержащим магнетитовые руды, является Бушвельдский комплекс в Южной Африке [Уиллемз, 1973а]. Главную часть его образуют габбро-норитовые горные породы с ясной полосчатой текстурой. В так называемом критическом горизонте дифференциация проявляется наиболее отчетливо. Переменяемость полевошпатовых и пироксеновых пород достигает большой мощности. Рудные прослойки магнетита и хромита образуют правильные слои среди габбро-перидотитовых пород согласно с общей слоистостью. Железо присутствует не только в фаялитовом оливине, но и в виде пластов и штоков ванадиеносных железных руд. Главный магнетитовый пласт мощностью около 2,5 м служит прекрасным маркирующим горизонтом лополита и используется исследователями для разграничения ассоциаций пород, сильно обогащенных железом (Верхняя зона комплекса Бушвельд), и нижележащей Главной зоны преимущественно габброидных пород. Пегматоиды, как правило, ассоциируют с платиноносными дунитовыми трубками, наибольшая концентрация магнетитсодержащих пегматоидов отмечается в нижних 450 м Критической зоны.

Магнетит в пегматоидах обычно выполняет интерстиции между зернами клинопироксена (сидеронитовая структура), а также образует неправильные мономинеральные скопления или караваеобразные массы, изредка включающие зерна оливина и (или) клинопироксена.

В нижней части Главной зоны описаны прерывистые пласты, жилы, штоки и пегматоидные тела магнетитовой руды. При этом нет полной ясности — являются ли рассматриваемые пластовые тела истинными пластами, залегающими согласно с расслоенностью изверженного комплекса, или это небольшие секущие дайки. Мощность согласно залегающих тел достигает 1,0 м, секущих жил — 8—15 см.

Штоки магнетититов широко распространены как в пределах центральной части Главной зоны и в Верхней зоне, так и в верхней части Главной зоны, где они наиболее многочисленны. Форма штоков — кольце-, линзо-, дайкообразная. Примечательно, что химизм штоков в целом соответствует химизму пластов той же субзоны. И, наконец, в Верхней зоне расслоенной серии комплекса Бушвельд содержится 26 пластов магнетитовых руд в пределах толщи пород мощностью около 1,5 км. Пласты магнетититовых

пород перемежаются с породами одного или нескольких типов, из которых наиболее характерны магнетитовое габбро, магнетитовый анортозит, анортозит, гиперстеновый пироксенит и троктолит. Выше магнетитовых пластов, на что следует обратить особое внимание, залегает изменчивая толща ферродиоритов и диоритов, внедряющихся в породы кровли.

Характерной особенностью пород, локализирующих пластообразные залежи магнетита, служит то обстоятельство, что они представлены породами основного состава, обогащенными плагиоклазами. В основном это анортозиты, обогащенные плагиоклазом, габбро и гипериты (гиперстен-лабрадорная порода, соответствующая норитам).

Нижний контакт пластов магнетита за редким исключением резкий; верхние контакты, как правило, имеют постепенные переходы. В этом случае обычно массивный магнетит сменяется полевошпатовым магнетитом, магнетитовым анортозитом, а затем гиперитом. Исключением из общих правил являются частные случаи постепенного перехода магнетитового пласта в анортозит со стороны как висячего, так и лежащего боков, а также наличие резкого верхнего контакта и постепенный переход магнетитового пласта со стороны лежащего бока в магнетитовый анортозит.

Дж. Уиллемз [1973б] отмечает, что существуют предположения о замещении известняка железной рудой при внедрении магнетитового расплава во вмещающие толщи. Возникающие при этом **гранатовые железняки**, будучи промежуточными образованиями, в результате взаимодействия известняков с магнетитовым расплавом в отличие от бушвельдских магнетитов содержат лишь следы TiO_2 .

Анализируя результаты микроскопических исследований магнетитовых руд бушвельдского комплекса, Дж. Уиллемз [1973б] прежде всего подчеркивает повсеместное развитие ульвошпинели в рудах и наличие ильменитовых пластинок шпинели. Однако помимо этого Дж. Уиллемз обращает внимание исследователей на широкое развитие вторичных изменений и процессов замещения в изучаемых первично-магматических магнетитовых рудах. В частности, им отмечается присутствие ильменита, образованного не только путем выполнения трещин, но и в результате замещения магнетита, содержащего шпинель.

Характерная особенность руд бушвельдского комплекса — широкое развитие маггемита, минерала, описываемого как в составе первичных магматических руд, так и возникающего в процессе окисления первично-магматических магнетитовых руд. Присутствие мартита — минерала, легко образующегося при окислении магнетитовых руд, — также характерная особенность бушвельдских руд в зоне окисления. При этом подчеркиваются две особенности процесса, приводящего к замещению магнетита мартитом [Уиллемз, 1973б]: 1) наличие титана в системе способствует образованию маггемита, затрудняя образование мартита при ограниченном доступе кислорода; 2) после полного окисления ульво-

шпинели с образованием ильменита происходит образование мартита. Именно поэтому мартит легко образуется по наиболее позднему низкотемпературному магнетиту, не содержащему ульвошпинели.

Характеризуя структурные взаимоотношения минералов в железных рудах и связанных с ними породах, Дж. Уиллемз [1972б] отмечает следующие основные закономерности.

1. Габброидные породы Главной зоны комплекса Бушвельд обеднены окисными минералами на значительных интервалах их мощности. В этом случае магнетит присутствует в породах лишь в виде аксессуаров.

2. Вверх по разрезу магнетит является заметным и постоянным компонентом, слагая в среднем около 7% габбро. Здесь магнетит присутствует в виде изометричных зерен, включенных в плагиоклаз, а также в интерстициях между силикатами. Последнее свидетельствует о том, что магнетит начал кристаллизоваться раньше силикатов и продолжал выделяться дольше, чем силикаты.

3. Грубозернистый ильменит ассоциирует с интерстициальным магнетитом.

4. В анортозитах присутствует грубозернистый интерстициальный магнетит. При этом в анортозитах повсеместно отмечаются следы гидротермальных изменений, приводящих к замещению значительной части магнетита амфиболом и хлоритами.

5. Нижние контакты магнетитовых пластов носят резкий характер. Зачастую в основании рудных зон отмечается наличие двух или нескольких подзон, состоящих из симплектитовых сростков плагиоклаза и пироксена в контакте с анортозитом и оливина с магнетитом в контакте с массивным магнетитом. Предполагается, что чередующиеся слои, богатые оливином и магнетитом, возникают в результате осаждения кристаллов.

6. Руды верхней части рудных залежей и пластов достаточно массивны, вследствие чего размеры и форма зерен магнетита из-за его изотропности оказываются плохо различимыми. Широко проявлено концентрическое и до некоторой степени радиальное строение зерен магнетита.

7. После травления сильно маггемитизированные руды из верхней части пластов не проявляют первичной структуры.

8. В целом и в магнетитовых пластах, и в габбро магнетит начинал кристаллизоваться раньше других минералов. Там же, где кристаллизация магнетита в габброидных породах продолжалась до поздней стадии и поэтому отложение магнетита носит интерстициальный характер, обычно отмечается присутствие биотита и (или) амфибола, что доказывает обогащение магмы гидроксидом.

Таким образом, анализ материала, касающегося типично магматических магнетитовых руд Бушвельдского комплекса, не позволяет выделить признаки, однозначно свидетельствующие об их магматическом генезисе. Исключения составляют лишь ильменитовые пластинки распада твердого раствора, пластинки шпинели

и наличие сростков ульвошпинели в магнетите, указывающие на принадлежность этой части руд к продуктам дифференциации основных и ультраосновных пород комплекса Бушвелд. Однако наличие магнетитовых руд в дифференцированном комплексе, содержащих лишь следы двуокиси титана (TiO_2), указывает на возможность появления в этих комплексах чистых от примесей магнетитов при повышении щелочности системы в результате ассимиляции магмой карбонатных пород вмещающих толщ.

И, наконец, широкое развитие структур замещения в магматических рудах и породах в результате проявления послемагматических изменений и в процессе последующего поверхностного окисления приводит к затушевыванию первичных магматических структур. Последнее, как это будет показано ниже, затрудняет разделение первично-магматических магнетитовых руд и магнетитовых руд гидротермального и гидротермально-метасоматического генезиса.

Хорошо известны и детально описаны в геологической литературе случаи приуроченности скопления титаноносного магнетита к зональным ультрамафическим комплексам. Так, например, Х. П. Тейлор и Дж. А. Нобл [1973] приводят свидетельства принадлежности подобных рудопроявлений к категории магматических рудных месторождений. В частности, анализируя материалы по семи крупным комплексам главного ультрабазитового пояса юго-восточной части Аляски, эти авторы пришли к следующим выводам о происхождении магнетитовых скоплений. Прежде всего выяснилось, что ультрабазитовые тела Главного пояса обладают общими чертами, указывающими на сходные механизмы их формирования. При этом большинство тел представляют собой магнетитсодержащие роговообманковые пироксениты и (или) горнблендиты. Если же в пределах комплекса обнаруживается дунитовое ядро, то оно, как правило, окружено последовательно сменяющимися зонами перидотита, оливнинового пироксенита, магнетитового пироксенита и роговообманкового пироксенита. Рудопроявления и месторождения железа (титаноносного магнетита) приурочены к двум последним зонам.

Как подчеркивают Х. П. Тейлор и Дж. А. Нобл [1973], магнетит присутствует в пироксенитах и горнблендитах в больших количествах, чем это типично для акцессорных минералов; в среднем 15—20%. Причем содержания магнетита мало варьируют на площади крупных массивов. В пределах мелких горнблендитовых тел содержится примерно 5—10% магнетита, редко образующего локальные скопления. Наиболее характерная особенность магматических комплексов — четко выраженная отсортированная слоистость магматических пород, возникшая в результате расслоения магматического расплава, обогащенного железом. Согласно залегание богатых магнетитом слоев, по мнению авторов, — результат послекристаллизационной миграции магнетита в условиях локальных градиентов давления.

В магнетитсодержащих породах с магнетитом обычно ассоциируют зерна ильменита и герципитовой шпинели. При этом и иль-

менит, и шпинель первоначально входили в состав твердого раствора в магнетите. Однако в магнетитах, слагающих зернистые агрегаты в породах, богатых роговой обманкой и клиноцоизитом, шпинель отсутствует, а ильменит встречается значительно реже.

В целом же характерная особенность ультрамафических комплексов Аляски, содержащих магнетитовые скопления, — наличие в комплексах магнетит-роговообманковых пироксенитов. Именно в пироксенитах и горнблендитах магнетит присутствует не как аксессуарный, а как породообразующий минерал.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что между количеством роговой обманки и магнетита в магнетитовых и роговообманковых пироксенитах выявлены приблизительно обратные соотношения [Тейлор, Нобл, 1973]. Так, в среднем образцы с о-ва Дьюк содержат «растворимого железа» на 4% меньше, чем образцы из зал. Юнион, тогда как содержание роговой обманки в магнетитовых пироксенитах с о-ва Дьюк выше, чем в зал. Юнион (большая часть магнетитового пироксенита на о-ве Дьюк содержит от 30 до 50% роговой обманки, в то время как такая же зона в комплексе зал. Юнион содержит менее 10% роговой обманки). Показательно, что представительные образцы магнетит-роговообманковых пироксенитов из зал. Юнион и с о-ва Дьюк имеют близкий химический состав, хотя в образцах с о-ва Дьюк роговой обманки на 16% больше, а магнетита на 5% меньше, чем в образцах из зал. Юнион. При этом, как подчеркивают Х. П. Тейлор и Дж. А. Нобл [1973], роговые обманки из всех ультрамафических комплексов имеют относительно близкий химический состав; они содержат значительно более высокие концентрации железа и алюминия и меньшие количества кальция, чем моноклинные пироксены.

Зона магнетитовых пироксенитов в районе зал. Юнион, обладая исключительно однородным химическим составом, характеризуется следующими средними содержаниями: 18,3% общего железа и 1,36% TiO_2 . В целом около 80% изученных образцов из зал. Юнион содержат от 17 до 27 вес.%, или 12—19 об.% магнетита. В общем случае крупное тело ультраосновных пород (зал. Юнион в окрестностях горы Барнет), обнаруживая четко выраженное зональное строение, включает в себя крупные массы магнетит-роговообманкового пироксенита. Породы данной зоны, как указывают Х. П. Тейлор и Дж. А. Нобл [1973], обычно содержат менее 10% роговой обманки, но ее количество возрастает к краевым частям ультраосновного тела, образуя краевую зону роговообманковых пироксенитов и горнблендитов с интерстициальным клиноцоизитом. Примечательно, что внутренние части зоны магнетитовых пироксенитов содержат 5—10% оливина, и при резком увеличении количества оливина к центру массива зона переходит в нормальные оливиновые пироксениты, содержащие уже лишь аксессуарный магнетит.

Микроскопическое изучение шлифов типичных магнетитовых пироксенитов из зал. Юнион позволило установить [Тейлор,

Нобл, 1973] преимущественно интерстициальное расположение агрегатов магнетита в матрице субгедральных зерен диопсид-авгита. Роговая обманка в этом случае присутствует в качестве акцессорного минерала. В свою очередь, анализ микрофотографии отсортированного слоя магнетитового пироксенита из тела зал. Юнион показал, что магнетит в верхней части почти полностью отсутствует, образуя скопления массивного магнетита в нижней части слоя, тогда как в верхней части интерстициальным минералом по отношению к моноклинному пироксену является роговая обманка.

Магматический генезис магнетитовых и магнетит-роговообманковых пироксенитов Юго-Восточной Аляски не вызывает сомнений. В связи с этим хотелось бы обратить внимание на ряд характерных структурных, минералогических и химических особенностей магматических образований, в которых магнетит присутствует как один из основных порообразующих минералов.

Прежде всего, как это следует из материалов Х. П. Тейлора и Дж. А. Нобла [1973], появление магнетита в магматических породах Юго-Восточной Аляски прямо или косвенно связано с амфиболсодержащими интрузивами. Создается впечатление, что обогащение силикатных расплавов водой в зависимости от величины парциального давления кислорода приводит к образованию либо магнетитовых пироксенитов, либо магнетит-роговообманковых пироксенитов, либо горнблендитов и роговообманковых пироксенитов, в которых магнетит присутствует уже в качестве акцессорного минерала. В магнетитах, образующих зернистые агрегаты в породах, богатых роговой обманкой и клиноцоизитом, шпинель отсутствует. Более того [Тейлор, Нобл, 1973], в образцах роговообманковых пироксенитов были описаны переходы шпинели в эпидот, что связано с высоким парциальным давлением воды в силикатном расплаве.

Магнетитовые пироксениты в северной части ультрамафических комплексов Юго-Восточной Аляски также содержат различные количества роговой обманки и иногда биотита. Структуры этих пород, как правило, средnezернистые до грубозернистых, химический состав и содержание магнетита в пироксенитах довольно постоянны. Общее содержание железа достигает 18,6 вес. %.

Самое северное из интрузивов гипербазитового пояса Аляски ультраосновное тело Клукувана также не отличается по структурным и минералогическим признакам от магнетит-роговообманковых пироксенитов других зон пояса Аляски. И здесь магнетит-роговообманковые пироксениты содержат менее 10—15% роговой обманки, а магнетита 15—20% при довольно равномерном его распределении [Тейлор, Нобл, 1973]. На отдельных участках содержания магнетита достигают 60—80%. Примечательно, что скопления массивного магнетита богаче титаном (4—5 вес.% TiO_2), чем вкрапленный магнетит (2—3 вес.%). Характерная черта небольших тел горнблендитов и роговообманковых пироксенитов Юго-Восточной Аляски — отсутствие в данных породах оливина.

Этот факт может быть интерпретирован как прямое свидетельство обогащения расплавов водой, приводящее к существенному переорождению силикатных расплавов. Именно здесь следует искать причину значительного повышения содержания в горнблендитах и роговообманковых пироксенитах роговой обманки, клиноцоизита, эпидота, биотита, сфена, апатита и пирита и снижения содержания магнетита и моноклинного пироксена по сравнению с роговообманковыми пироксенитами зал. Юнион. Как подчеркивают Х. П. Тейлор, Дж. А. Нобл [1973], ни в одном из тел горнблендитов и роговообманковых пироксенитов содержание магнетита не достигает высоких значений, за исключением локальных мелких скоплений. Магнетит, особенно в телах горнблендитов, имеет хорошие идиоморфные очертания в отличие от типичных интерстициальных ксеноморфных выделений в крупных интрузивах. И что особенно важно — породы из рассматриваемых мелких тел горнблендитов и роговообманковых пироксенитов, судя по их минеральному составу, близки к магнетитовым пироксенитам крупных тел по концентрациям SiO_2 и общего железа, содержат меньшие количества CaO и MgO и более высокие концентрации Al_2O_3 , H_2O и щелочей [Тейлор, Нобл, 1973].

Не вдаваясь в детальный разбор проблемы о возможности существования магмы, приблизительно отвечавшей по составу нескольким группам ультраосновных пород, обратим внимание на факты, которые, по мнению Х. П. Тейлора и Дж. А. Нобла [1973], свидетельствуют о происхождении магнетитовых и магнетит-роговообманковых пироксенитов в результате магматической кристаллизации. По их мнению, самым убедительным доказательством наличия магмы являются факты, показывающие, что минералы осаждались из жидкой фазы. Поэтому структурные и текстурные признаки в изверженных породах, наличие которых во всех других системах возможно при участии флюидной среды, являются почти однозначным доказательством кристаллизации из магмы. Именно такие структуры, как считают Х. П. Тейлор и Дж. А. Нобл [1973] (отсортированная слоистость оливиновых пироксенитов и перидотитов, наличие обломков ранее закристаллизовавшегося расслоенного материала и др.), указывают на осаждение минералов из флюидной среды.

В этом плане оливиновые пироксениты о-ва. Дьюк, по мнению авторов, служат примером формирования в результате осаждения кристаллов из силикатного расплава оливин-пироксенитовой магмы, находившейся в этот момент в состоянии течения, а котектическая кристаллизация оливина и пироксена — единственно правильное объяснение постоянства минерального состава пород этого типа (15—20% оливина, 70—80% моноклинного пироксена).

Эти же доводы, по утверждению Х. П. Тейлора и Дж. А. Нобла [1973], приложимы также и к магнетит-роговообманковым пироксенитам. Они считают, что практически невозможно, чтобы породы с таким постоянством химического состава могли получиться в результате метасоматоза в твердом состоянии. Постоян-

ство пропорций магнетит и диопсид-авгит — свидетельство котектического осаждения магнетита и пироксена, а появление роговой обманки согласуется с обычно наблюдаемым возрастанием летучести воды на поздних стадиях магматической кристаллизации. Там, где роговой обманки мало, диопсид-авгит, магнетит и оливин находятся в породах в отношении 75 : 20 : 5.

В целом отсортированные слои магнетит-роговообманковых пироксенитов с магнетитом, обогащающим нижние части слоев [Тейлор, Нобл, 1973], интерпретируются аналогично отсортированной слоистости оливиновых пироксенитов, сформированных осаждением кристаллов из магмы при близкоодновременной кристаллизации магнетита и диопсид-авгита.

Примечательно, что магнетитовые пироксениты Юго-Восточной Аляски [Тейлор, Нобл, 1973] сопоставимы со щелочными пироксенитами, которые встречаются в виде нодулей не только в вулканических образованиях, но и в интрузивных массивах. Подобные породы, известные под названием якупирангитов, химически почти тождественны магнетитовым пироксенитам Аляски. Именно магнетитовые пироксениты в штате Монтана (США) являются одними из главных пород щелочно-ультраосновного массива Либби, для которых андрадитовый гранат второстепенный, но повсеместно присутствующий минерал щелочных пироксенитов [Тейлор, Нобл, 1973]. В связи с этим следует обратить особое внимание на магматический парагенезис магнетит + андрадитовый гранат как свидетельство кристаллизации магнетита и андрадита из щелочного ферритно-силикатного расплава.

К фактам, непосредственно свидетельствующим о магматическом происхождении магнетит-роговообманковых пироксенитов, Х. П. Тейлор и Дж. А. Нобл [1973] относят следующие.

1. Четко выраженные дайки магнетит-роговообманковых пород активно внедрены в габбро.

2. Поздние дайки габброидных пегматитов обладают всеми признаками богатых водой остаточных дифференциатов, приуроченных к зонам роговообманковых пироксенитов и являющихся поздними дифференциатами пироксенитовой магмы.

3. Анализ изотопов кислорода показал, что моноклинные пироксены имеют однородные значения отношений O^{18}/O^{16} в различных типах ультраосновных пород. Для них величины δO^{18} находятся в пределах 5,4—5,9% (в качестве стандарта принята средняя океанская вода). Для магнетитов из массивных скоплений тех же изверженных тел ультраосновных комплексов Юго-Восточной Аляски получены мало изменяющиеся значения отношений O^{18}/O^{16} (величина δ укладывается в интервал от 3,3 до 4,4%). Незначительная величина фракционирования между сосуществующими диопсид-авгитом и магнетитом (от 1,5 до 2,1%) позволила авторам прийти к заключению о почти полном достижении равновесия в расплавной системе. Примечательно, что магнетит, рассеянный в роговообманковых пироксенитах, содержит заметно меньше O^{18} , чем магнетит из массивных скоплений, и ве-

личина δ не превышает 0,8—0,3%. По мнению исследователей [Тейлор, Нобл, 1973], установленные закономерности указывают скорее всего на процессы перекристаллизации магнетита, в ходе которых, видимо, происходит обмен кислородом между магнетитом и водным флюидом при температурах более низких, нежели температура солидуса силикатно-ферритного расплава.

Таким образом, приведенные материалы по Юго-Восточной Аляске [Тейлор, Нобл, 1973] свидетельствуют о происхождении магнетитовых пироксенитов в результате магматической кристаллизации ультраосновных и отчасти основных силикатных расплавов, относительно богатых водными компонентами. На основании анализа фактологического материала авторами было доказано, что магнетитовые пироксениты произошли в результате котектической кристаллизации диопсид-авгита и магнетита в отношении, близком к 80 : 20. При этом подчеркивалось [Тейлор, Нобл, 1973], что магнетит присутствует в породе в виде зернистых агрегатов, интерстициальных по отношению к моноклинному пироксену. По мнению вышеупомянутых авторов, такие структуры скорее всего указывают на кристаллизацию магнетита после пироксена, тогда как в контакте с роговой обманкой магнетит обычно имеет правильные кристаллографические очертания, а в небольших телах горнблендитов, кристаллизующихся из водонасыщенных расплавов, он присутствует в виде хорошо образованных кристаллов.

Все это вместе взятое, по заключению Х. П. Тейлора и Дж. А. Нобла [1973], вероятнее всего, свидетельствует о вторичной перекристаллизации магнетита. Для подтверждения выдвинутых соображений авторами приводятся следующие дополнительные доказательства.

1. Несомненно, что поздние стадии кристаллизации расплава характеризовались высокими значениями летучести воды, способствующими появлению роговой обманки и клиноцоизита.

2. Ильменит и шпинель, обычно ассоциирующие с магнетитом, рассматриваются как продукты распада твердого раствора магнетит-ульвошпинель.

3. В массивной магнетитовой руде, сложенной первично-магматическим магнетитом, отношения O^{18}/O^{16} и содержания TiO_2 значительно более высокие, чем во вкрапленном магнетите, что указывает на усиленный обмен между остаточным флюидом и вкрапленным магнетитом, поскольку флюидная фаза должна иметь более свободный доступ к рассеянным зернам, чего нельзя ожидать для тесно сросшихся минеральных индивидов массивных магнетитовых руд.

4. В магнетитовых слоях района, в которых проявлено рассланцевание и дробление, четко обнаруживается позднемагматическая перекристаллизация и миграция магнетита.

МАГНЕТИТОВЫЕ ПОРОДЫ И МАГНЕТИТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПОРОДАМИ СИЕНИТОВОЙ МАГМЫ

Как полагают в настоящее время, наиболее ярким представителем этой группы магнетитовых месторождений магматического генезиса являются магнетитовые, а точнее апатит-магнетитовые месторождения Кирунаваара в Северной Швеции. Месторождения аналогичного генезиса известны [Шнейдерхен, 1958; Смирнов, 1969] в Центральной Швеции, в Норвегии (Лофотен), США (Адирондак), Мексике (Сьерро-де-Меркадо, Дуранго), Чили (Альгаробо, Тофо) и СССР (Лебяжинское).

Применительно к месторождениям Кирунаваара считается твердо установленным [Шнейдерхен, 1958], что рудные тела представлены плоскими вытянутыми линзами и жиллообразными обособлениями, расположенными вдоль контактов различных изверженных горных пород, имеющих в основной массе сиенитовый состав и представляющих собой переходные формы между интрузивными и экструзивными породами вплоть до типичных экструзивных образований. В частности, главная рудная залежь Кируны, имеющая среднюю мощность 70 м при разведанной протяженности 15 км и падающая под углом 50—60° [Шнейдерхен, 1958], размещается между пластовыми интрузиями кварцевых порфиров (висячий бок) и сиенитовых порфиров (лежащий бок). Рудные тела пересекаются дайками гранит-порфиров, аплитов, сиенитов и пегматитов [Смирнов, 1969].

Руды месторождения [Шнейдерхен, 1958; Смирнов, 1969] состоят преимущественно из магнетита (не содержащего титана) и фторapatита с небольшими количествами гематита (молодого низкотемпературного минерала), диопсида, амфибола, турмалина, циркона, биотита, кварца, карбонатов и очень редких сульфидов. Вмещающие рудную залежь породы испытали заметное преобразование. В частности, в порфирах отмечаются альбитизация, скаполитизация и скарнирование с широким проявлением процессов актинолитизации, окварцевания, серицитизации и карбонатизации. Данное обстоятельство [Смирнов, 1969] свидетельствует о насыщенности рудной магмы летучими компонентами, обусловившими пневматолито-гидротермальный метаморфизм вмещающих пород в процессе ее кристаллизации.

Границы рудных тел чаще резкие. В лежащем боку [Шнейдерхен, 1958], как правило, находится брекчия с рудой в качестве цемента, в то время как в кровле нередко встречаются инъекционные рудные жилки.

Месторождение, как считает Г. Шнейдерхен, «...несомненно, было образовано инъекцией, представляющей жидкий остаток магмы, содержавшей большое количество легколетучих компонентов, особенно воды, фтора и фосфорной кислоты, и поэтому отличавшейся большой подвижностью... Такие месторождения связаны с магмами весьма определенного типа, относительно богатыми SiO_2 и особенно натрием, при высоком содержании железа и фос-

фора. Компоненты, встречающиеся в виде следов среди руд и боковых пород и свидетельствующие о близком родстве между ними, связаны с глубинными частями материнских магм, поднявшимися и поступившими в состав месторождения позднее» [Шнейдерхен, 1958, с. 118].

Критический анализ генетических представлений, касающихся месторождений типа Кируна, и экспериментальная проверка правомерности ликвационной гипотезы были сделаны Р. Фишером [1954]. Он пришел к мнению о том, что магматическое происхождение месторождения Кируна не вызывает сомнения и спорным остается лишь вопрос об образовании рудной магмы, по поводу которой существуют два представления. При этом Р. Фишер в отличие от И. Фогта, связывавшего образование рудной магмы с кристаллизационной дифференциацией, вслед за П. Гейером [Geijer, 1931, 1935] считает, что причиной рудного обогащения явились процессы расслоения магмы.

Экспериментальные исследования позволили Р. Фишеру [1954] установить, что при плавлении несмешимость в рудно-силикатных системах связана прежде всего со следующими условиями, которые могли бы быть реализованными в природе при образовании апатит-магнетитовых месторождений типа Кируна: 1) наличие в системе легколетучих веществ, в особенности фтора; 2) присутствие фосфорного ангидрида в расплаве; 3) более значительное содержание щелочей, чем окиси кальция; 4) наличие окислов тяжелых металлов высших степеней окисления.

Экспериментально в системе высшие окислы железа — фторфосфат кальция — силикат натрия Р. Фишером [1954] найдена область несмешивающихся жидкостей, которая начинается на стороне $\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3] - \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$ и распространяется далеко в направлении высших окислов железа. Р. Фишер [1954] считает, что при образовании апатит-магнетитовых месторождений типа Кируна решающее значение должны были приобретать процессы расслоения. При этом после первичной кристаллизации оливина и анортита должно происходить расслоение жидкой фазы, в результате чего возможно образование щелочных сиенитов и магнетитовых руд, обогащенных апатитом.

На процессы обособления рудного вещества в силикатных расплавах, по мнению Р. Фишера [1954, Fischer, 1950], указывают прежде всего многочисленные миндалины, обогащенные магнетитом, обнаруживаемые в телах сиенит-порфиров Кирунаваара. При этом он считает, что подобного рода миндалины образовались из расплава, обогащенного летучими компонентами, которые должны играть решающую роль в процессе ликвации. К этим летучим компонентам магмы Р. Фишер относил по преимуществу H_2O и CO_2 — газы, остающиеся при кристаллизации расплава в ничтожных количествах и входящие в состав минералов, содержащих летучие компоненты. Порфировая структура сиенитов также свидетельствует о спонтанности процесса удаления летучих и связанном с этим быстрым затвердевании расплава.

Однако у ряда исследователей первично-магматическое происхождение магнетитовых руд месторождения Кирунаваара вызывает сомнения прежде всего в связи с низкими содержаниями в них двуокиси титана. Действительно согласно анализам руд Кирунаваара, приведенным И. Фогтом [Vogt, 1927], содержание в них двуокиси титана не превышает 0,45 вес. %. Для сравнения укажем, что в типичных магматических магнетит-роговообманковых пироксенитах, а также в роговых обманках из амфиболовых пироксенитов (горнблендитов) из ультраосновных тел Юго-Восточной Аляски содержание TiO_2 колеблется в пределах 1,2—2,7 вес. % [Тейлор, Нобл, 1973]. И, наконец, в магнетитовых рудах Бушвельдского комплекса среднее содержание TiO_2 достигает 12,2—13,69 вес. % [Уиллемз, 1973б]. Относительно повышенными количествами TiO_2 характеризуются также и акцессорные магнетиты, отобранные из пород различных магматических комплексов Алтае-Саянской области [Лапин, 1976]. Это кажущееся несоответствие, как нам представляется, может быть разрешено на основании термодинамических расчетов силы сродства железа, титана, кремния и щелочных элементов, которые позволяют установить определенные закономерности в распределении элементов между различными типами магм и магматических пород. Для этого, как и в предыдущих работах [Павлов, 1979; Павлов, Дымкин, 1979], воспользуемся уравнением Вант-Гоффа, приведенным к виду

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

На основании геологических данных и результатов термодинамических расчетов [Павлов, Дымкин, 1979] установлено, что наиболее вероятной валентностью титана в изверженных горных породах следует признать его четырехвалентную форму. В частности, согласно реакциям



для которых на основании рассчитанных величин ΔH_{298}^0 (соответственно $-115,10$ и $-85,02$ ккал/моль) и ΔG_{298}^0 (соответственно $-108,45$ и $-79,24$ ккал/моль) уравнения констант равновесия имеют следующий вид:

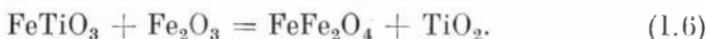
$$\lg K_T = -5,22 + \frac{25241}{T}, \quad (I.4)$$

$$\lg K_T = -4,48 + \frac{18645}{T}. \quad (I.5)$$

Используя эти уравнения, нетрудно установить, что в природных силикатных расплавах весь титан действительно должен присутствовать в четырехвалентной форме. Так, например, при $1100^\circ C$ величина P_{O_2} перехода двухвалентного титана в трехва-

лентный не должна превышать $10^{-26,32}$ атм, а трехвалентного титана в четырехвалентный — при $P_{O_2} = 10^{-18,2}$ атм и выше. А так как такие природные силикатные расплавы, как магмы основного, кислого и щелочного составов, характеризуются более высокими значениями равновесных величин P_{O_2} системы [Павлов, 1979], то утверждение о четырехвалентной форме титана, как о наиболее устойчивой и более распространенной, следует признать вполне правомерным.

Концентрирование титана совместно с магнетитом при дифференциации и кристаллизации магм основного и ультраосновного состава также обусловлено физико-химическими закономерностями и предопределяется прежде всего высокими концентрациями в материнской магме ионов двухвалентного железа. Не вызывает сомнения, что при общей низкой концентрации щелочных окислов и при общем низком парциальном давлении кислорода железо в магмах повышенной основности находится преимущественно в форме Fe^{2+} [Павлов, Дымкин, 1979]. Поэтому, естественно, появление или наличие в системе кислотного окисла TiO_2 должно приводить к синтезу железистых титанатов, а при повышении окислительных свойств системы — тех же титанатов, но наряду с ферритами и в первую очередь с ферритами железа. А их совместное концентрирование связывается, вероятнее всего, с тем, что силы сродства двухвалентного железа к четырехвалентному титану и трехвалентному железу реально близки. Этот вывод может быть подтвержден при анализе реакции



Для нее имеем $\Delta H_{298}^0 = 0,79$ ккал/моль и $\Delta G_{298}^0 = -0,02$ ккал/моль.

$$\lg K_T = 0,59 - \frac{173}{T}. \quad (1.7)$$

Расчеты по уравнению (1.7) свидетельствуют о том, что формально во всем интересующем нас интервале температур в связи с положительными величинами константы равновесия реакций сродство двухвалентного титана к трехвалентному железу все же будет несколько выше силы сродства двухвалентного железа к четырехвалентному титану. Но в связи с тем, что величина K_T незначительна, сдвиг равновесия в ту или иную сторону будет зависеть прежде всего от активности в системе Fe_2O_3 , TiO_2 и FeO , а при достижении равновесия совместное появление парагенезиса ильменит + магнетит при кристаллизации расплавов, богатых кислотными окислами (Fe_2O_3 и TiO_2) и таким основным окислом, как FeO , будет и должно происходить в широком интервале температур. В качестве примера, иллюстрирующего установленную закономерность, могут быть приведены результаты исследований Е. Е. Порошиным [1977] магнетитов вулканогенных пород Урала. В частности, рост концентрации TiO_2 в ферромагнитных

окислах за счет $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ характерен при переходе от магнезиальных к железистым базальтам. С позиций химического сродства элементов именно возрастание активности FeO при умеренных значениях P_{O_2} расплава должно предопределять концентрирование титана в титаномагнетитах и магнетитах железистых базальтов.

При переходе к андезитам и далее к дацито-липаритам на общем фоне возрастания щелочности расплавов и более высокой окисленности железа заметно падает содержание TiO_2 в магнетитах этих пород. И здесь, как мы видим, повышение активности щелочей в расплаве, предопределяя его высокие окислительные свойства, приведет, с одной стороны, к росту концентрации и активности окисла Fe_2O_3 , что будет способствовать кристаллизации более чистых магнетитов, а с другой, в силу сродства титана к щелочным элементам, — к рассеиванию титана в щелочно-силикатной части расплава. Напрашивается вывод о том, что чем выше окислительный потенциал силикатных расплавов, содержащих железо и титан, тем более чистые от TiO_2 магнетиты должны кристаллизоваться при эволюции силикатных расплавов.

Подтверждением данной закономерности могут служить материалы Ю. Шунзо [Shunso, 1977] о магнетитовых и ильменитовых сериях гранитных пород Японии. Автор делает выводы о том, что выделяемые серии хорошо распознаются по количеству непрозрачных акцессорных минералов. При этом общее содержание акцессориев в магнетитовой серии достигает 3%, из которых 2% падает на долю магнетита. К тому же биотиты из пород магнетитовой серии характеризуются высокими отношениями $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ и Mg/Fe .

Общее содержание акцессориев в ильменитовой серии, представленных преимущественно ильменитом и пирротинном, не превышает 0,3%. Биотиты из гранитоидов ильменитовой серии в противовес таковым из магнетитовой серии характеризуются низкими отношениями $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ и Mg/Fe .

На основании изложенного материала Ю. Шунзо приходит к выводу о том, что магнетитовая серия по сравнению с ильменитовой должна была формироваться в условиях повышенного парциального давления кислорода.

Таким образом, очищение (рафинирование) магнетита от титана при эволюции силикатных расплавов при росте активности щелочей и P_{O_2} системы — естественный процесс, базирующийся на свойствах таких элементов, как железо и титан. Отсюда следует, что и титансодержащие магнетиты и их беститанистые разновидности могут быть магматическими образованиями, но кристаллизующимися в разных по P_{O_2} и щелочности расплавах. Поэтому использование критерия высокой титанистости магматических магнетитов и низкой титанистости метасоматических магнетитов не представляется возможным.

Таким образом, магматические магнетитовые руды и магнетитовые породы (магнетититы, магнетититовые пироксениты и др.), гене-

тически связанные с магмами основного и ультраосновного составов, действительно должны быть в той или иной степени обогащены титаном, тем более что кларк титана в основных и ультраосновных породах достаточно высок.

Однако существуют данные, свидетельствующие о том, что магматические магнетитовые руды, генетически (или парагенетически) связанные со щелочными магмами или магмами гранитоидного состава, характеризуются низкими содержаниями титана, не достигая его кларковых содержаний в породах основного и щелочного составов. Примером этому и может служить магнетитовое месторождение Кирунаваара, в рудах которого содержание двуокиси титана колеблется в пределах 0,12—0,45 вес. % [Vogt, 1927]. В то же время в сиенит-порфирах и магнетит-сиенит-порфирах, по данным И. Фогта [Vogt, 1927], содержание двуокиси титана колеблется в пределах 0,54—1,15 вес. %. При этом чем выше содержание магнетита в сиенит-порфирах, тем ниже содержание TiO_2 в породе. Отсюда напрашивается вывод о том, что повышение концентрации щелочей в силикатной части магмы должно приводить к очищению рудной (ферритной) части магмы от титана. Расчет силы сродства железа и титана к щелочам подтверждает данное предположение:



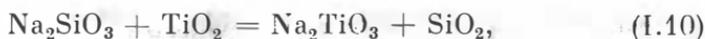
Для этой реакции имеем

$$\Delta H^\circ = -19,49 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta G^\circ = -18,26 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg K_T = -0,96 + \frac{4274}{T}. \quad (I.9)$$

Расчеты по данному уравнению действительно показывают, что равновесие реакции (I.8) в широком интервале температур магматического процесса сдвинуто вправо, свидетельствуя о высокой степени сродства титана к щелочам. А это, в свою очередь, означает, что в процессе дифференциации рудно-силикатного расплава на собственно рудную (ферритную) и щелочно-силикатную магмы титан должен концентрироваться, равномерно рассеиваясь по щелочно-силикатной части расплава, предопределяя рафинирование рудного расплава. Именно поэтому, как нам представляется, магнетитовые магматические руды, генетически связанные со щелочными породами, должны характеризоваться более низкими содержаниями TiO_2 , нежели магматические щелочные породы. И не исключено, что содержание TiO_2 в щелочных породах может даже превышать его содержание в породах и расплавах, подвергавшихся процессам ферритизации и сиенитизации.

В связи с установленной закономерностью возникает вопрос — каким образом избыток кремнекислоты может влиять на рафинирующую способность щелочного силикатного расплава, контактирующего с рудным ферритным расплавом. Обратимся к следующей реакции, иллюстрирующей сродство щелочных металлов к кремнию и титану:



$$\Delta H^\circ = -1,73 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta G = -1,76 \text{ ккал/моль}.$$

$$\lg K_T = 0,02 + \frac{379}{T}. \quad (\text{I.11})$$

Расчеты по этому уравнению и анализ полученных величин показывают, что при равных активностях компонентов в системе следует ожидать смещения равновесия вправо, т. е. и в этом случае титаном должен обогащаться щелочной силикатный расплав при снижении содержания титана в рудном расплаве.

Однако малые величины константы равновесия реакции дают право утверждать, что при переходе от констант равновесия к равновесным концентрациям равновесие в системе может быть легко сдвинуто в любую сторону. В частности, при низкой активности TiO_2 и высокой активности свободной SiO_2 в расплаве сдвиг равновесия реакции влево свидетельствует о том, что высокие концентрации (активности) кремнекислоты должны заметно снижать рафинирующую способность силикатного расплава. Вероятно, именно поэтому кларк титана в гранитоидных породах заметно ниже кларка титана в щелочных породах и породах основного и ультраосновного составов. И при формировании некоторых магматических магнетитовых месторождений, связанных с процессами гранитизации, в магнетитовых рудах могут быть встречены относительно повышенные содержания TiO_2 , если процессам гранитизации и ферритизации подвергались породы с высокими кларковыми содержаниями двуокиси титана при слабой интенсивности послемагматических процессов. Однако подобные процессы скорее всего следует считать исключением из правил, а не широко распространенной закономерностью.

Итак, согласно рассмотренным реакциям и соответствующим им уравнениям, низкие содержания титана в магматических магнетитовых рудах, генетически связанных с сиенитовыми магмами, предопределяются прежде всего высокой обеститанивающей способностью щелочных силикатных расплавов при общей низкой активности свободной кремнекислоты. В общем случае при ликвации рудно-силикатного расплава на собственно рудную (ферритную) магму (штейн) и щелочно-силикатную (сиенитовую) магму (шлак) детитанизация штейна шлаком предопределяет рафинирование рудного расплава и рассеивание титана в силикатной части магмы. В противовес этому при ликвации рудно-силикатных магм повышенной основности в связи с высокой степенью силы сродства титана к двухвалентному железу двуокисью титана должна обогащаться рудная (ферритная) часть магмы, что и предопределяет приуроченность титаномagnetитовых и ильменит-магнетитовых руд магматического генезиса к областям развития магматических пород повышенной основности.

Таким образом, появление магматических магнетитовых руд как обогащенных титаном, так и практически стерильных, по ти-

тану предопределяется спецификой физико-химических условий при дифференциации рудно-силикатных жидкостей на собственно рудную и силикатную магмы.

В СССР близким аналогом месторождению Кируна, как полагают, являлось месторождение магнитного железняка горы Благодати на Урале [Дервиз, 1938]. Однако в отличие от Кируны Гороблагодатское месторождение было отнесено к рудным образованиям, стоящим на грани между контактовыми и эманационными месторождениями, с одной стороны, и инъекционными магматическими — с другой [Дервиз, 1938]. Как следует из обзора [Дервиз, 1938], относительно возможного генезиса Гороблагодатского месторождения высказывались различные мнения: одни считали его контактовым, другие — магматическим. Но уже в 1912 г. К. И. Богданович отнес его к группе месторождений, представляющих ясный переход от магматических к контактовым, и отметил удивительную аналогию между Благодатью и Кирунаваарой. Он считал, что имеющийся в его распоряжении фактический материал свидетельствовал в пользу магматического разделения рудной массы и полевошпатовой породы.

Еще ранее Ф. Ю. Левинсон-Лессинг [1907], изучая так называемые оспенные руды Благодати, пришел к выводу о том, что характер рудной массы показывает, что дифференциация рудно-силикатного расплава совершилась на глубине. Позднее произошел прорыв магнетитовой магмы через полевошпатовые и сиенитовые породы, обломки которых, увлеченные магнетитовым расплавом, оказались заключенными внутри рудной массы. Магнетитовый расплав, прорвав твердую сиенитовую породу, привел к образованию пирогенной брекчии авгитового сиенита с магнетитовым цементом.

К классу инъекционных контактовых месторождений отнес Благодать, так же как и Кирунаваару, В. А. Обручев. Он полагал, что магнетитовые руды с примесью граната являются контактовыми образованиями, появившимися в результате взаимодействия летучих железистых соединений с туфовым материалом, тогда как оспенные руды несут все признаки магматических образований, возникших в результате инъекции в туфосланцевую толщу насыщенной летучими веществами рудной магмы, обладавшей свойствами пегматитовых остаточных растворов. Однако и в этом случае, как полагал В. А. Обручев, значительная толща как силикатных пород, так и известняков подвергалась ассимиляции и замещению.

А. Н. Заварицкий в 1926 г., классифицируя магматические рудные месторождения, отнес Благодать к категории синтектически ликвационных месторождений, подразумевая под этим процесс формирования рудного магнетитового расплава, застывшего в центральной части Благодатского месторождения в ходе взаимодействия между летучими компонентами магмы и веществом известняка. Подобная трактовка генезиса дается А. Н. Заварицким прежде всего для оспенных руд, образование которых во времени

отнесено им к переходной стадии от жидкомагматической к пневматолитической фазе. При этом предполагалось, что дифференциация в процессе застывания сиенитового массива в контактовой зоне сопровождалась отщеплением и инъекцией во вмещающие породы флюидных магматических рудных растворов, как бы соответствующих флюидной фазе пегматитового процесса с ее высоким содержанием летучих составных частей, богатых щелочами, преимущественно калием. Данная переходная стадия процесса рудообразования от жидкомагматической к пневматолитовой фазе, по мнению А. Н. Заварицкого [1926], характеризовалась интенсивной переработкой и замещением значительных толщ вмещающих пород, растяжением и изгибанием жил сиенитовых порфиров и даже распадением их на отдельные обломки, встреченные в руде во взвешенном состоянии. В ходе этого процесса образовались породы, состоящие из ортоклаза и магнетита, в которых магнетит кристаллизовался позже ортоклаза. И хотя в поверхностных частях рудной залежи оспенных руд сохранились структуры, отражающие первоначальную слоистость вмещающих пород, структурно-текстурные особенности и вещественный состав оспенных руд позволили А. Н. Заварицкому сделать вывод о частичной кристаллизации магнетита из жидкого состояния. Об этом же свидетельствуют и обнаруженные в массе магнетита лейсты полевых шпатов в виде беспорядочно рассеянных порфировых выделений, что указывает на перегруппировку в жидкой (вязкой) среде.

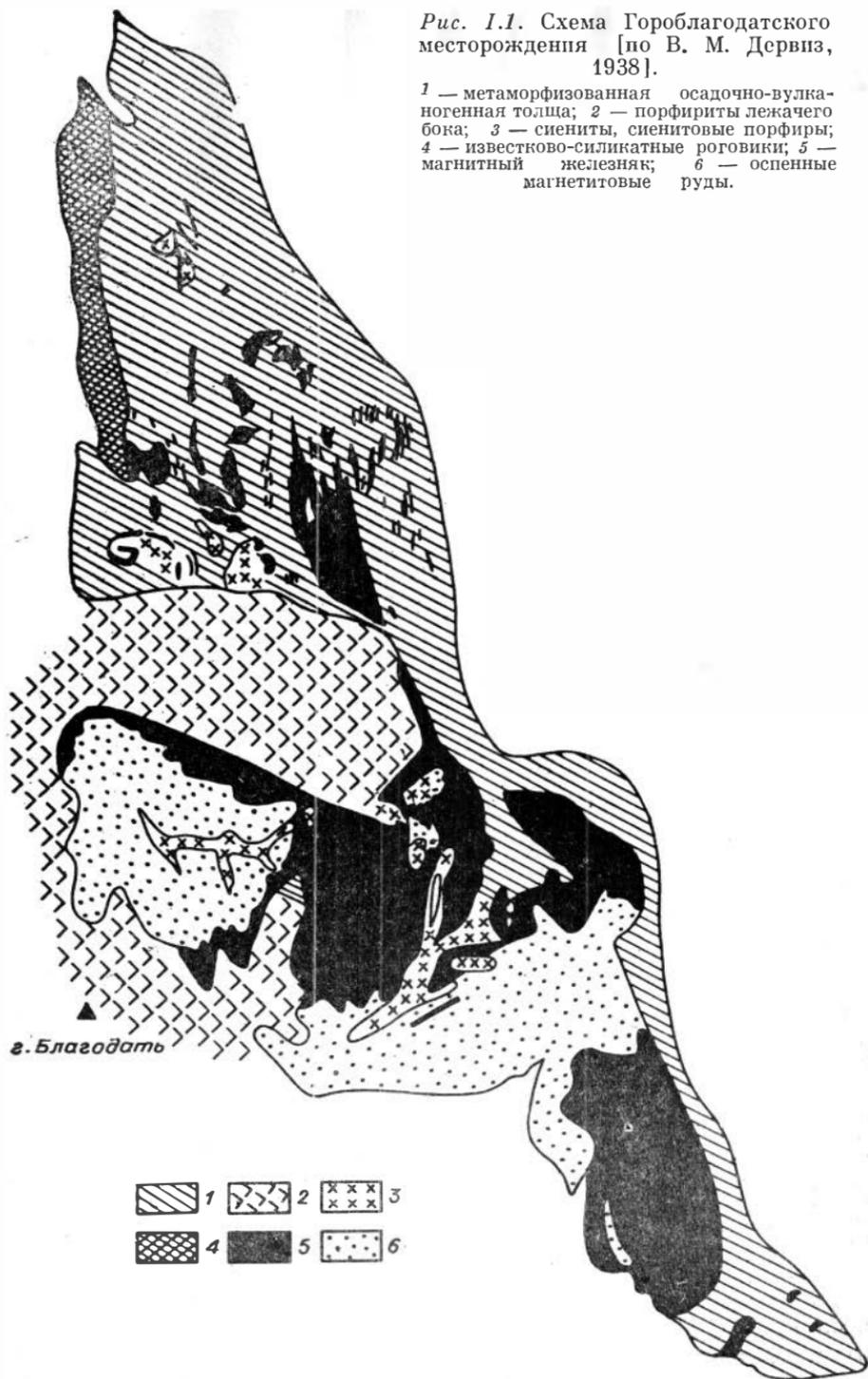
В свою очередь, залежи магнитного железняка (с гранатом), согласно А. Н. Заварицкому, представляют собой контактовые образования, характеризующиеся преимущественным развитием зоны гранатового скарна. При застывании сиенитового массива в контактовой зоне локализовались рудные залежи наиболее распространенного на Благодати типа (с гранатом), образовавшиеся в результате метасоматического замещения магнетитом вмещающих пород. При этом перенос рудных и петрогенных элементов осуществлялся в газообразной фазе в пневматолитическую стадию послемагматического процесса.

Действительно, анализируя фактический материал, приведенный В. М. Дервиз [1938] (рис. I.1, I.2), нельзя не отметить пространственную, временную и структурную сопряженность тел сиенитовых порфиров и рудных (преимущественно магнетитовых) залежей. Более того, как это следует из схемы Благодатского месторождения (см. рис. I.1), рудные тела локализуются не только в контактовой зоне тел и даек сиенитовых порфиров, но и внутри тел этих порфиров. Создается впечатление, что магнетитовые руды представляют собой как бы внешнюю ореольную зону интрузивных сиенитовых порфиров.

На разрезах, составленных В. М. Дервиз (см. рис. I.2), обращает на себя внимание четкая сопряженность рудных тел дайковидной формы и даек сиенитовых порфиров. Наблюдается как переход рудных даек в дайки сиенитовых порфиров, так и обрат-

Рис. 1.1. Схема Гороблагодатского месторождения [по В. М. Девиз, 1938].

1 — метаморфизованная осадочно-вулканогенная толща; 2 — порфиры лежачего бока; 3 — сиениты, сиенитовые порфиры; 4 — известково-силикатные роговики; 5 — магнитный железняк; 6 — оспенные магнетитовые руды.



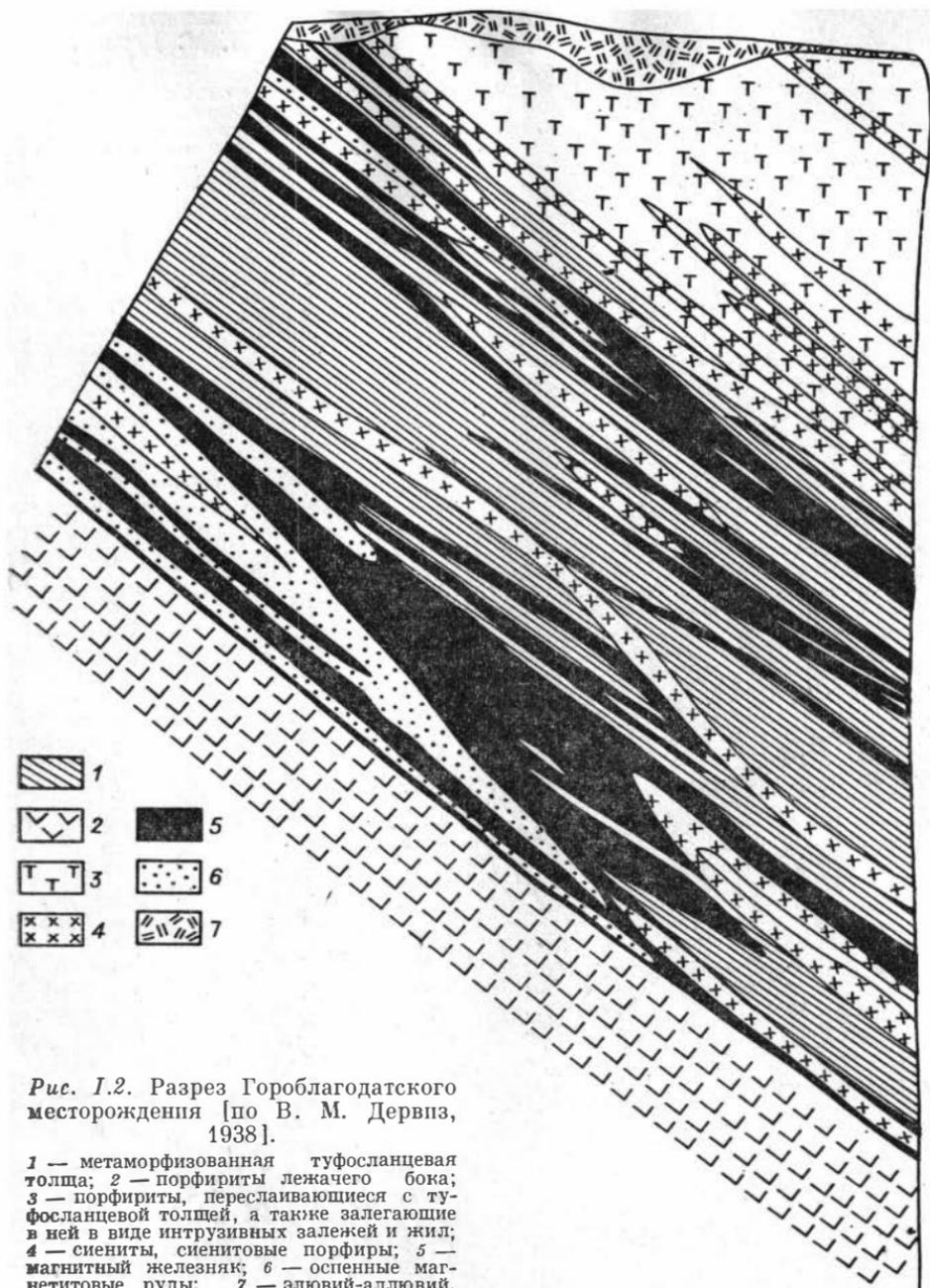


Рис. 1.2. Разрез Гороблагодатского месторождения [по В. М. Дервиз, 1938].

1 — метаморфизованная туфосланцевая толща; 2 — порфиры лежачего бока; 3 — порфиры, переслаивающиеся с туфосланцевой толщей, а также залегающие в ней в виде интрузивных залежей и жил; 4 — сиениты, сиенитовые порфиры; 5 — магнетитный железняк; 6 — оспенные магнетитовые руды; 7 — элювий-аллювий.

ная картина — по восстанию дайки сиенитовых порфиров сменяются рудными (магнетитовыми) дайками. Помимо этого, отмечаются линзовидные тела и гнезда сиенитовых порфиров в пределах крупных дайкообразных рудных залежей. Все это может служить

доказательством **близкоодновременного образования** изверженных масс сиенитовых порфиров и основной массы магнетитовых рудных тел. По-видимому, и тела сиенитовых порфиров и магнетитовые рудные тела следует считать комагматами единого магматического комплекса и относить к производным единого магматического очага. Для более глубокого понимания генезиса Гороблагодатского месторождения необходимо акцентировать внимание на следующих важных аспектах геологических особенностей состава вмещающих толщ и интрузивных образований рудного поля.

Прежде всего надо подчеркнуть наличие в составе вмещающих толщ карбонатных пород, ассимиляция которых силикатным расплавом должна приводить к существенному перерождению силикатного расплава с возможным обособлением рудной (ферритной) магмы, что должно лежать в основе образования и обособления оспенных руд, кристаллизующихся из жидкой фазы. Впоследствии в результате деятельности послемагматических флюидов их взаимодействие с карбонатным материалом может предопределить обособление магнетитовых руд с гранатом.

Оспенные руды залегают в виде включений неправильной, пласто- или линзовидной формы с корнями в виде тонких прожилков, перемежающихся с более или менее крупными выходами сиенитовых порфиров. Следует предположить, что подобные формы рудных тел предопределяются инъекцией рудной ферритной магмы с низкой вязкостью. Как показано В. М. Дервиз [1938], магнетит оспенных руд образует крупные выделения. Проникая по трещинам, магнетит замещает ортоклаз и скаполит, причем обломки ортоклаза оказываются как бы погруженными в массу магнетита. В авгит же магнетит внедряется по трещинам, а также образует мелкие включения в пироксене.

Существуют разности оспенных руд, состоящие из проросшего магнетитом пироксена. Магнетит сопровождается хлоритом и незначительной примесью полевого шпата и кальцита. В сиенит-порфирах на контакте с оспенными рудами развиты скаполит, магнетит и отмечены их взаимные прорастания с образованием лучистых сростков. Все это, по мнению В. М. Дервиз, свидетельствует о том, что главная масса магнетита выкристаллизовывалась после пироксена и полевого шпата, как бы цементируя обломки последних. Крупные скопления таблиц и пластин темно-бурого биотита — также характерная особенность оспенных руд Благодати.

Перечисленные выше основные минералы оспенных руд, как известно, широко распространены в горных породах магматического генезиса.

Руды магнитного железняка заметно отличаются от собственно оспенных руд. Так, богатые силикатами магнитные железняки [Дервиз, 1938] представляют собой зернистые агрегаты из магнетита и граната. Магнетит образует в массе граната сеть прожил-

ков или вкраплен в ней в виде зерен неправильной формы. При увеличении содержания магнетита возникают переходные разности к богатым магнитным железнякам. С уменьшением количества магнетита бедные магнитные железняки переходят в гранатовые породы с примесью хлорита, эпидота, цоизита, иногда вторичного альбита, слюды, цеолитов и т. д.

Контактово-метасоматический характер образования руд магнитного железняка (с гранатом) очевиден [Заварицкий, 1926]. Ниже на основании физико-химических расчетов будет сделана попытка обосновать и охарактеризовать правомерность подобной трактовки генезиса наиболее распространенных на Благодати типов руд (с гранатом), принимая во внимание реакции взаимодействия пневматолитовой газообразной фазы с вмещающими породами.

Таким образом, судя по приведенному материалу, касающемуся Гороблагодатского месторождения, в пределах единого рудного поля наблюдается локализация магнетитовых руд как магматического генезиса, так и послемагматического, пространственно и генетически связанных со щелочными магматическими породами (сиенит-порфирами) данного района.

МАГНЕТИТОВЫЕ ПОРОДЫ И МАГНЕТИТИТЫ (МАГНЕТИТОВЫЕ ЛАВЫ) КАК ПРОИЗВОДНЫЕ АНДЕЗИТОВОГО ВУЛКАНИЗМА

Яркий представитель этого магматического типа магнетитовых месторождений — магнетитовые лавы древнечетвертичного вулкана Лако (Северное Чили) [Старостин, Кудрявцева, 1973]. Согласно данным исследователей этого уникального в своем роде месторождения [Fuller, 1965; Старостин, Кудрявцева, 1973], для вулкана Лако характерной особенностью в древнетретичное время является излияние андезитовых лав (нижняя толща) и потоков игнимбритов риолитового состава, содержащих прослойки пирокластов.

В древнечетвертичное время продолжалось излияние лав и становление субвулканических тел андезитового состава. Магнетитовые лавы завершают проявления деятельности этого вулкана.

Повсеместно [Старостин, Кудрявцева, 1973] магнетитовые потоки залегают на андезитовых лавах, которые в зоне контакта сильно гидротермально изменены (осветление, пиритизация, эпидотизация). Для магнетитовых лав обычны флюидалные структуры, поры, каверны. Примечательно, что поверхность пор покрыта либо кристаллами магнетита, либо псевдоморфозами гематита по магнетиту.

Рудные потоки не перекрываются более молодыми отложениями, и их поверхность напоминает поверхность базальтовых потоков. Внутри залежи располагаются трубчатые пустотелые поровые каналы, ориентированные по мощности рудного тела. Установле-

но [Старостин, Кудрявцева, 1973], что каналы образованы пузырьками газов, выделявшимися из излившейся магмы. Последнее свидетельствует о высокой газонасыщенности рудного (ферритного) расплава.

Руды на 95% сложены магнетитом, маггемитом, гематитом и лепидокрокитом. Отмечается присутствие зерен кварца, плагиоклаза, актинолита. Спорадически диагностируется скаполит и апатит.

В. И. Старостин и Г. П. Кудрявцева [1973] подчеркивают удивительное сходство по физическим параметрам магнетитов лавовых потоков Лако с маггемитизированными магномагнетитами из Красноярского месторождения Тунгусской синеклизы Сибирской платформы, что, вероятно, может служить косвенным доказательством кристаллизации Красноярских магномагнетитов из рудного (ферритного) расплава.

Касаясь генезиса железорудных месторождений мезозойского возраста Чилийского региона, К. Руис с соавторами [1971] подчеркивает, что имеется несколько гипотез о происхождении этих месторождений. Как правило [Geijer, 1931], эти месторождения относят к образованиям типа Кируна, возникшим в результате магматической сегрегации и инъекации окислов железа. Вмещающими руды являются вулканические образования андезитового состава, прорванные интрузивными породами гранодиоритового состава. Вмещающие породы испытали либо контактовый метаморфизм, либо гидротермальные изменения, выражающиеся в амфиболитизации, скаполитизации, биотитизации, хлоритизации и образовании магнетита, гематита и апатита, а также в окварцевании и каолинизации. Высококачественные рудные тела окружены рудами более низкого качества, обычно представляющими собой брекчию, цементирующая масса которой состоит из окислов железа. Обломки сложены метавулканическими породами, частично замещенными магнетитом.

Согласно П. Гейеру [Geijer, 1931], магматическое тело силикатных пород застывало на малых глубинах. На больших глубинах оставалась состоящая исключительно из окислов железа остаточная магма, которая затем внедрялась в андезит-трахитовую магматическую массу.

Специфичны текстуры роста кристаллов магнетита в потоках и подводящих дайках Эль-Лако (Чили) [Henriquer, Martin, 1978]. Необычные четвертичные потоки из окислов железа в Эль-Лако кристаллизовались в интрузивных и экструзивных условиях. Поэтому магнетиты заметно различаются по морфологическим, структурным и текстурным деталям, отражающим условия кристаллизации. Так, массивные магнетитовые скопления преобладают в интрузивных телах, а сферолитовые, дендритовые и идиоморфные магнетиты, частично окисленные, характерны для потоков и подводящих даек. При этом переходы от сферолитовых агрегатов к дендритовым пластинкам и идиоморфным кристаллам наблюдаются в пределах нескольких сантиметров. Быстрый рост

кристаллов обязан резкому пересыщению за счет дегазации окисных расплавов. Установлено, что прямо из газовой фазы здесь кристаллизовались идиоморфные кристаллы магнетита и первичного гематита.

В заключение следует отметить, что наличие магнетита как пороодообразующего минерала в вулканогенных породах характерно не только для лавовых потоков четвертичного возраста. Анализ литературного материала свидетельствует о том, что магнетитовые породы встречаются и среди вулканогенных образований более древних периодов.

Так, например, изучая кембрийский вулканизм Западного Саяна, В. В. Велинский [1968] особо подчеркивал достаточно широкое развитие спилитов и спилитовых порфиритов с сидеронитовой структурой, при которой все пространство между кристаллической частью пород заполнено одним магнетитом. Такие породы характеризуются свежестью альбита, имеющего водяно-прозрачный облик. При этом обращает на себя внимание тот факт, что под спилитами В. В. Велинский понимал породы базальтового ряда с афировой структурой, основная масса которых сложена лейстами первично-магматического альбита.

Распределение пород с сидеронитовой структурой среди спилитов и спилитовых порфиритов неравномерное. Как выяснилось [Велинский, 1968], они образуют линзы и пятна различной формы и размеров и приурочены чаще всего к верхним частям разрезов. Сидеронитовые структуры очень часто встречаются также в шлаковидных лавах верхних частей потоков и покровов и в кластической части туфов как спилито-кератофировой, так и порфиритовой формаций. Примечательно, что спилиты и кератоспилиты с сидеронитовой структурой, встреченные совместно, отнесены В. В. Велинским [1968] к породам, излившимся в наземных условиях.

В Центральном Иране [Förster, Knitfel, 1979] описаны пластообразные рудные тела месторождений апатитсодержащих магнетитовых руд, залегающие согласно с вулканогенно-осадочными составляющими формации, представленными риолитами и их туфами, джеспилитами и доломитами. В ряде участков рудоносной толщи установлено наличие бомб магнетита в риолитовых туфах.

В Восточном Узбекистане [Урунбаев и др., 1979] в Алмалыкском рудно-магматическом районе также обнаружена магматическая магнетитовая залежь. Магнетитовый слой мощностью 0,8 м приурочен к покровной фации андезитовой формации среднего карбона. Авторы подчеркивают, что внутреннее строение лавового потока неоднородно. Встречаются участки, сложенные массивным магнетитом и пористой разностью с обломками андезитовых порфиритов. По вещественному составу руды, слагающие лавовый поток, почти на 80—85% представлены магнетитом, иногда встречаются зерна пирита и халькопирита.

Описание примеров с магматическими магнетитовыми залежами и вулканогенными эффузивными породами, обогащенными

магнетитом, можно было бы продолжить и далее. Однако даже из приведенных примеров становится очевидным существование магнетитовых и магнетитосодержащих лавовых потоков как производных андезитового вулканизма.

МАГНЕТИТ-АПАТИТОВЫЕ ИНТРУЗИИ КАК КОМАГМАТЫ ИЗВЕСТКОВО-ЩЕЛОЧНОГО МАГМАТИЗМА

Анализ материалов по железорудным месторождениям Тихоокеанского бассейна позволил Д. К. Парку [Park, 1972] прийти к выводу о том, что магнетитовые тела различных генетических типов широко распространены в интенсивно деформированных породах, окружающих Тихий океан. В эту специфическую группу Д. К. Парком были включены и пирометасоматические месторождения и апатит-амфибол-магнетитовые интрузии. Д. К. Парк подчеркивал ассоциацию магнетитовых тел со средним и известково-щелочным активным магматизмом в пределах орогенических поясов и считал, что их наличие, вероятно, может служить одним из диагностических критериев подобных структурных элементов земной коры.

Типичными представителями этой группы железорудных магнетитовых месторождений являются магнетит-apatитовые интрузии бассейна р. Камсел (Канада), которые отнесены исследователями к дериватам известково-щелочной магмы [Badham, Morton, 1977]. Согласно данным этих авторов, площадь р. Камсел сложена вулканогенно-осадочными породами (карбонатно-глинистые осадки, туфы, андезиты, кварцевые порфиры, диабазы и др.), интродуцированными магматическими породами известково-щелочной серии (аплиты, граниты, гранодиориты, монзониты, диориты и др.).

Установлено [Badham, Morton, 1977], что магнетит-apatитовые интрузии и связанные с ними рудные тела (залежи) тесно ассоциируют с плутонами переходного состава, являясь специфическими рудными дериватами.

В ходе исследования выделены и изучены две магнетитовые интрузии: Терра и Джексонбей [Badham, Morton, 1977]. Авторами установлено, что интрузивный шток магнетитовой интрузии Терра состоит приблизительно на 60—70% из магнетита и на 30—40% из апатита. При этом в начальную и позднюю стадии кристаллизации выделяются магнетит, апатит, актинолит, кварц и частично гематит. На стадии изменения появляются карбонаты, гематит, халькопирит и хлорит. Содержание TiO_2 в магнетитах интрузии Терра достигает 0,55 вес. % и до 0,12 вес. % V_2O_5 .

Для магнетитовой интрузии Джексонбей характерна кристаллизация в начальную стадию магнетита, апатита, актинолита и кварца. На стадии изменения появляются гематит, ильменит, сфен, рутил, пирит, халькопирит и карбонатные минералы.

Примечательно, что помимо интрузивных массивов (штоков) преимущественно магнетит-apatит-амфиболового состава авто-

рами выделяются две минеральные зоны, возникшие в результате интенсивных процессов замещения: 1) зона интенсивного (более 20%) магнетит-апатитового замещения; 2) зона избирательного замещения (5—20%) магнетитом и апатитом.

Таким образом и здесь, так же как и на Гороблагодатском месторождении, мы имеем дело с магнетитовыми рудами двух типов — магматическими и послемагматическими.

Анализ геологического материала с привлечением экспериментальных данных позволил Д. П. Бедхаму и Р. Д. Мертону интерпретировать генезис магнетитовых месторождений следующим образом. В результате ликвационных процессов происходила сепарация из магмы переходного состава несмешивающейся рудной жидкости. В дальнейшем несмешивающиеся жидкие фракции, содержащие кристаллическую фазу, были интродуцированы в зону их становления, чему способствовали потоки летучих и процессы флюидизации расплавов.

Подобная трактовка авторами генезиса магнетитовых интрузий Терра и Джексонбей базируется на данных А. Р. Филпотса [Phillpotts, 1967], который пришел к выводу о том, что эвтектическая смесь магнетита и апатита в отношении 2 : 1 не смешивается со щелочными переходными магмами. Поэтому магнетит-апатитовая фракция должна обособляться как несмешивающаяся фаза из дифференцированной родоначальной известково-щелочной магмы. Именно экспериментально [Phillpotts, 1967] было установлено, что смесь из диорита, магнетита и апатита при содержании апатита до 30% при плавлении образует три несмешивающиеся жидкости в расплаве: а) жидкость, богатую апатитом, б) магнетит-апатитовый расплав и в) силикатный расплав. Однако в связи с тем, что магнетит-апатитовые смеси эвтектоидного состава при определенных допущениях не плавятся при 1000°C, а температура контактового метаморфизма пород, окружающих шток Терра, не превышала 550°C, авторы допускают, что магнетит-апатитовые интрузии, содержащие до 60% кристаллической фазы, могли транспортироваться флюидами и нагретыми летучими. Именно поэтому такая низкотемпературная (до 600°C) кристаллически-жидкостная система, предопределяя интродуцирование, не оставляла следов термического воздействия на вмещающие породы, но помогла процессам замещения, способствуя формированию в ореоле магнетитовых интрузий зон интенсивного и избирательного магнетит-апатитового замещения.

В заключение обратим внимание на присутствие акцессорного магнетита в магматических породах, производных известково-щелочного магматизма [Заварицкий, 1956]. Более того, изучение непрозрачных акцессорных минералов, позволяя выделять серии гранитных пород — магнетитовые и ильменитовые, — дает возможность делать выводы об условиях образования этих пород. Так, например, при изучении гранитов Японии [Shunso, 1977] были не только выделены две серии гранитных пород (магнетит-содержащие и не содержащие магнетита), но и сделаны выводы

о том, что магнетитовая серия должна формироваться в условиях повышенного P_{O_2} по сравнению с ильменитовой. Примечательно, что для магнетитовой серии гранитных пород характерными аксессуарными минералами являются магнетит (0,1—2,0%), ильменит, гематит, пирит, сфен, эпидот, биотит при общих высоких отношениях Fe_2O_3/FeO и Mg/Fe .

В свою очередь, вторая (ильменитовая) серия характеризуется присутствием ильменита, пирротина, гематита, мусковита, биотита с низкими отношениями Fe_2O_3/FeO и Mg/Fe . Вполне естественно [Павлов, Дымкин, 1979], что именно высокие значения P_{O_2} , предопределяя процессы ферритизации в гранитном расплаве, приводят к появлению магнетита даже в таких бедных железом породах, как граниты.

МАГНЕТИТОВЫЕ И МАГНЕТИТ-СЕРПЕНТИН-КАЛЬЦИТОВЫЕ ПОРОДЫ КАК ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНАТИТОВОГО МАГМАТИЗМА

Д. Н. Робинсон [Robinson, 1975] описал магнетит-серпентин-кальцитовые дайки как изверженные горные породы, генетически связанные с карбонатитовым магматизмом (рис. 1.3). Анализируя взаимоотношения магнетит-серпентин-кальцитовых даек с кимберлитами и карбонатами щелочных карбонатитовых комплексов, Д. Н. Робинсон пришел к выводу о том, что эти магнетит-серпентин-кальцитовые породы представляют собой продук-

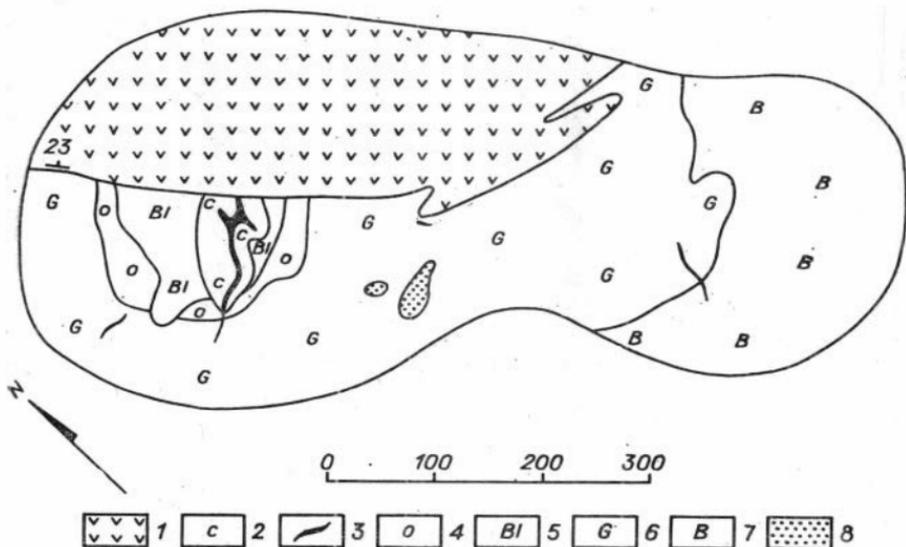


Рис. 1.3. Магнетит-серпентин-кальцитовые дайки среди пород кимберлитового комплекса [по Robinson, 1975].

1 — габбро; 2 — карбонатизированный кимберлит; 3 — магнетит-серпентин-кальцитовые дайки; 4 — кимберлиты вообще; 5 — черные кимберлиты; 6 — серые кимберлиты; 7 — коричневые кимберлиты; 8 — кварциты.

ты кристаллизации остаточных богатых водой расплавов (жидкостей), которые отделяются (ликвируют) в процессе кристаллизации кимберлитовой магмы и впоследствии, внедряясь, образуют магнетит-серпентин-кальцитовые дайки магматического генезиса. И хотя магнетит-серпентин-кальцитовые породы определялись предыдущими исследователями как карбонатиты, по мнению Д. Н. Робинсона [Robinson, 1975], описываемые дайки существенно отличаются от типичного карбонатита щелочных карбонатитовых комплексов. Именно наличие интерстициального серпентина и интенсивный метасоматоз вмещающих пород позволяют уверенно говорить о высокой газоводонасыщенности остаточных расплавов, приведших к образованию магнетит-серпентин-кальцитовой породы магматического генезиса [Robinson, 1975]. При этом предполагается, что интерстициальный серпентин формируется на поздних стадиях кристаллизации водонасыщенного остаточного расплава, но в результате взаимодействия аморфноподобного карбонатного материала, по составу отвечающего бруситу, с водным флюидом. Этот вывод был сделан Д. Н. Робинсоном на основании некоторых экспериментальных работ [Bowen, Tuttle, 1949], где утверждается, что непосредственно из силикатного расплава серпентин не может кристаллизоваться. Однако этот минерал может образовываться в изверженных горных породах или при воздействии водных флюидов на первичные кристаллы магнезиальных силикатов или при непосредственном взаимодействии кремния, магнезия и воды при температурах не выше 500°C.

Широкое развитие магнетита как порообразующего минерала изверженных пород отмечается в работе Ж. С. Мельшера [1969] по щелочным породам и карбонатитам щелочного комплекса Якупиранги (Бразилия). Примечательно, что типичные якупирангиты окружают карбонатитовый шток и сложены почти целиком титан-авгитом и магнетитом при резко подчиненном количестве нефелина и биотита. Как подчеркивает Ж. С. Мельшер, во многих участках якупирангитов и карбонатитов наблюдается взаимно параллельный текстурный рисунок.

Интрузивное тело карбонатитов, имеющее на глубине конечную форму, пересекается многочисленными дайками мощностью до 1,0 м, сложенными переменными количествами карбонатов, магнетита, флогопита и апатита. При этом на некоторых участках минералы ориентированы параллельно стенкам даек, свидетельствуя о кристаллизации минералов из расплава, внедрившегося в карбонатиты по зонам нарушений, ориентированным почти вертикально.

Следует обратить особое внимание на следующий факт, отмеченный Ж. С. Мельшером. В карбонатитах отчетливо видны плоскопараллельные или линейные текстуры, обусловленные либо взаимно параллельной ориентировкой таких минералов, как слюда или апатит, либо переслаиванием полос, сложенных темноцветными минералами — слюдой, оливином, магнетитом, с полосами почти чистых карбонатитов.

В частности, Ж. С. Мельшер приводит рисунок участка обнажения карбонатита с параллельно ориентированными прожилковидными выделениями магнетита. Дайка карбонатита, пересекающая вышеупомянутый карбонатит, также характеризуется параллельным расположением полос, сложенных магнетитом и оливином.

Считая, что слоистость подобного рода представляет собой текстуру течения, Ж. С. Мельшер [1969] подчеркивает, что она ориентирована параллельно коническим падающим внутрь трещинам и подчеркивает коническую структуру карбонатитовых тел.

История становления карбонатитов Якупиранги представляется следующим образом [Мельшер, 1969]. В магмоподводящий канал внедрялись карбонатиты в виде частично или полностью расплавленной массы. Кристаллизация расплава началась от стенок внутрь при продолжающемся перемещении расплава. Магнетит и флогопит кристаллизовались из расплава позднее оливина, кальцита и апатита.

Следует особо подчеркнуть вероятность фракционирования расплава с образованием, как полагает Ж. С. Мельшер, остаточной флюидной фазы, обогащенной фосфором, фтором, небольшим количеством железа и серой, что предопределило образование небольших прожилков апатита, магнетита и сульфидов.

В связи с тем, что представляется правомерным провести частичную аналогию между способом образования магнетитсодержащих карбонатитовых массивов и некоторых магматических магнетитовых месторождений, хотелось бы акцентировать внимание на факте обособления флюидной фазы, предопределившей появление поздних генераций магнетита, равно как и зон измененных пород. И, вероятно, вследствие этого происходит маггемитизация (хотя и частичная) магматического магнетита, в котором ильменит присутствует либо в виде тонких пластинок, образующихся за счет распада твердого раствора, либо в виде корродированных включений неправильной формы. Содержание TiO_2 в чистом магнетитовом (титаномagnetитовом) концентрате не превышает 2,5%. Оливин, частично серпентинизированный, по составу соответствует почти чистому форстериту [Мельшер, 1969].

Магматический магнетит как порообразующий и аксессуарный минерал карбонатитов отмечают Т. Барт и И. Рамберг [1969] для кольцевого комплекса карбонатитов и ультращелочных пород района Фен Южной Норвегии. При этом, касаясь генезиса изучаемых пород, авторы полагают, что существовал глубинный резервуар, содержавший жидкую магму, поверх которой располагалась флюидная фаза. Высокое внутреннее (гидростатическое) давление приводило к взрывным явлениям. В связи с тем, что кольцевой комплекс Фен состоит из штока, сложенного тяжелым материалом кимберлитового состава, венчающимся тонким слоем (несколько сот метров) карбонатитов и легких силикатных пород, вполне правомерно предположение Т. Барта и И. Рамберга о том, что флюидизация и «высверливание» трубчатых каналов газами —

главные процессы, обуславливающие формирование кольцевых карбонатитовых комплексов с их разнообразной серией даек, брекчий и штоков. Как будет показано ниже, подобные структуры весьма характерны для многих железорудных месторождений.

В СССР типичным представителем железорудных месторождений, связанных с карбонатитами, является месторождение железных руд Ковдорского массива.

Так, согласно данным В. И. Тернового с соавторами [1975], формирование массива и связанных с ним железных руд происходило в три этапа: гипербазитовый, щелочной и карбонатитовый. На первом этапе отмечается появление рудных (магнетитовых) оливинитов. На втором — кристаллизуются якупирангиты, состоящие в основном из титан-авгита с ильменитом и магнетитом. Для карбонатитового этапа характерно внедрение тел карбонатитов и апатит-магнетитовых руд, сопровождающееся образованием крупных полукольцевых зон флогопит-диопсидовых, флогопит-кальцитовых, апатит-форстеритовых и других пород.

Магнетитовые руды с форстеритом, апатитом, флогопитом, бадделейтом слагают крутопадающее тело, залегающее среди пироксенитов и ийолитов. В составе руд преобладают магнетит (15—20%), кальцит (5—10%) и флогопит (2—3%). Авторы подчеркивают, что для руд типичны брекчиевидные, пятнистые и пятнисто-полосчатые текстуры. Как они полагают, процесс их образования был многоактным и сопровождался взрывными явлениями, о чем свидетельствуют внутрирудные дайки, секущие форстерит-магнетитовые и апатит-форстеритовые разности руд и пересеченные, в свою очередь, карбонат-магнетитовыми рудами и кальцитовыми карбонатитами, а также разновозрастные эксплозивные брекчии, содержащие хорошо окатанные обломки не только всех разновидностей руд и карбонатитов, но и вмещающих пород. По мнению авторов, фактический материал однозначно свидетельствует, что магнетитовые руды генетически неотделимы от кальцитовых карбонатитов и характеризуются одинаковыми парагенезисами (магнетит, форстерит, кальцит, флогопит, апатит и акцессорный бадделейт). К тому же важное доказательство их генетического родства — близкие температуры образования, составляющие 600—450°C.

Учитывая температурные условия формирования руд, авторы предполагают возможность гравитационного накопления в карбонатитовой магме магнетита, апатита, силикатов и бадделейта, кристаллизующихся раньше карбонатов и легко оседающих на дно магматической камеры с последующим выдавливанием гетерогенного, состоящего из твердой и жидкой фаз материала в открытые трещины и полости, где он уже полностью раскристаллизовывался. В. И. Терновой и др. [1975] приходят к заключению о том, что и карбонатиты, и магнетитовые руды являются в основном интрузивными образованиями, дифференциатами единой карбонатитовой магмы. Последняя, по их мнению, обладая свойством

легко сменяться в пространстве и времени карботермальными растворами, вызывала ряд побочных и второстепенных по масштабу метасоматических процессов, сопровождавшихся образованием апатит-форстеритовых пород.

Об этом же свидетельствуют и результаты изучения Е. С. Харламовым [1978] расплавных включений в минералах железных руд и карбонатитов массива Ковдор. Он показал, что включения в форстерите исследованных разновидностей апатит-магнетитовых руд и карбонатитов представлены расплавами. При этом в качестве минерала-узника диагностирован магнетит. Температура гомогенизации (895—680°C) и отсутствие водного раствора в составе включений расплавов свидетельствуют, как полагает Е. С. Харламов, о том, что железные руды, синрудные породы и карбонатиты действительно образовывались предпочтительнее всего из высокоподвижных расплавов. Значительная часть апатита кристаллизовалась в процессе пострудной гидротермальной деятельности при температурах ниже 490°C.

Магнетитсодержащие породы магматического генезиса установлены и описаны в стратиграфическом разрезе неогеновой вулканической провинции в Северной Танзании, для которой большая часть центров молодого вулканизма представлена карбонатитовыми вулканами [Даусон, 1969]. Так, например, в разрезе действующего вулкана Олдоиньо-Ленгаи имеются агломератные толщи с блоками якупирангитов и пород уртит-мельтейгитовой серии, содержащих магнетит в качестве порообразующего или акцессорного минерала.

Стратиграфически выше, но также в пределах вулканической постройки Олдоиньо-Ленгаи, в толще черных пирокластических пород в агломератах имеются блоки волластонитовых пород, образованные радиально-лучистыми агрегатами волластонита с подчиненным количеством нефелина, стекла, магнетита и апатита. И, наконец, в продуктах извержения вулкана Олдоиньо-Ленгаи 1940—1941 гг. Дж. Ричардом [Даусон, 1969] обнаружены и описаны валуны, превращенные в бурый порошок, содержащий карбонаты и магнетит (SiO_2 — 0,16 вес.%; Fe_2O_3 — 11,99; CaO — 6,82; MgO — 0,38; Na_2CO_3 — 40,00; Na_2SO_4 — 5,40 и K_2O — 0,16 вес.%). Примечательно, что позднее (в январе, июне, сентябре и октябре 1960 г. и августе 1961 г.) на дно кратера вулкана Олдоиньо-Ленгаи уже излились лавы, в составе которых ведущая роль принадлежала натрию и углекислоте [Даусон, 1969]. Согласно данным Дж. Б. Даусона, лавовые потоки извержений 1960—1961 гг. представлены как крайне подвижными, так и вязкими глыбовыми потоками. Предполагается, что температура магмы не превышала 500°C.

Характерная особенность химизма лав извержений 1960 г.— крайне высокое содержание щелочей (37%) и летучих * (49%) в

* В состав летучих включены H_2O , CO_2 , F, Cl, SO_3 и S.

Сочетании с почти полным отсутствием кремнезема (следы), глинозема (0,08%) и окислов железа (0,26%).

Таким образом, для действующего вулкана с потоками лав натровых карбонатитов устанавливается уменьшение в продуктах извержения содержания кремнезема и глинозема вплоть до появления обогащенных карбонатом натрия пеплов и лав [Даусон, 1969]. В то же самое время ферриты железа присутствуют как в ранних, так и в поздних продуктах извержений вулкана вплоть до образования карбонатно-магнетитовых пород (магнетитовых карбонатитов).

Проблема образования карбонатитов, в том числе магнетит-содержащих, детально изучена П. Дж. Уилли [1969]. Согласно его данным, кальцит может выделяться из расплавов различного состава в широких интервалах давлений и температур. При этом расплавы могут существовать вплоть до температур 600—500°C, соответствующих температурам образования природных карбонатитов. Как полагает П. Дж. Уилли [1969], пути кристаллизации карбонатитовых магм в первом приближении могут быть прослежены в тройной системе $\text{CaO}—\text{CO}_2—\text{H}_2\text{O}$. В первую очередь интерес представляют фазовые соотношения, наблюдающиеся в опытах с участием кристаллических фаз, жидкостей (расплавов солей, содержащих растворенные летучие компоненты), которые крайне текучи и химически активны, и паров (богатых H_2O и CO_2 флюидных фаз, содержащих растворенные твердые вещества). Примечательно, что паровые фазы в системах, содержащих щелочи, могут растворять значительно большее количество твердых веществ. В свою очередь, в связи с тем, что в некоторых из этих систем наблюдаются непрерывные переходы между жидкими и паровыми фазами, соответствующие переходам между магмой и низкотемпературными гидротермальными или «карботермальными» растворами [Уилли, 1969], можно предполагать наличие в природных условиях смены магматических парагенетических минеральных ассоциаций послемагматическими минеральными ассоциациями близкого или сходного состава.

В результате исследований системы $\text{CaO}—\text{MgO}—\text{CO}_2—\text{H}_2\text{O}$ при 1 кбар [Уилли, 1969] обнаружено, что температура четверной эвтектики, при которой начинается плавление, равна 620°C. Введение в систему FeO как дополнительного компонента должно приводить к появлению таких минералов, как сидерит, анкерит и окислы железа. Однако в последнем случае для того, чтобы кривая диссоциации сидерита достигла солидуса в системе, требуется гораздо более высокое давление. В противном случае избыток железа в широком интервале давлений, как полагает П. Дж. Уилли, предопределяет выделение его в виде окислов железа и в первую очередь магнетита. Широкое развитие магнетита в парагенетических ассоциациях природных карбонатитов может служить подтверждением правомерности выдвинутого предположения. А поскольку для карбонатитовых комплексов характерна взрывная активность, то изменение давления при кристаллизации карбонати-

тов может играть такую же важную роль, как и изменение температуры [Уилли, 1969]. Поэтому вследствие понижения давления хотя и повышается температура ликвидуса, в ходе кристаллизации карбонатитовой магмы выделение магнетита совместно с кальцитом следует считать более вероятным, нежели появление в составе парагенезисов карбонатов железа.

Анализ системы $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [Уилли, 1969] дает возможность установить, что при давлении 1 кбар поверхность ликвидуса с апатитом в качестве первичной фазы круто поднимается от тройной эвтектики при 675°C , а при температуре 575°C четверная эвтектическая жидкость сосуществует с апатитом, кальцитом, флюоритом и портландитом. Следует подчеркнуть, что кристаллы апатита, характерного минерала карбонатитов, как следует из экспериментальных данных [Уилли, 1969], в равновесии с жидкостью или паром имеют небольшой размер и изометричную форму, в то время как из расплава при быстром охлаждении осаждаются игольчатые призмы и скелетные формы. Жидкости в системе чрезвычайно текучи, поэтому, как полагает П. Дж. Уилли, даже игольчатые кристаллы апатита, выделяющиеся из расплава при охлаждении, проявляют тенденцию к осаждению на дне капсулы. Позднее мы еще вернемся к обсуждению данной закономерности в связи с тем, что пятиокись фосфора играет важную роль при ликвационных явлениях с последующей кристаллизацией апатит-магнетитовых руд [Фишер, 1954].

В свете поставленной задачи по выяснению физико-химических условий обособления и кристаллизации специфических расплавленных жидкостей, приводящих в конечном итоге к формированию магматических магнетитовых месторождений с апатитом, флогопитом, серпентином, кальцитом и рядом других минеральных компонентов, особое значение приобретают результаты исследований П. Дж. Уилли [1969] таких систем, как $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при добавлении FeO , Al_2O_3 и Na_2O . Анализ экспериментальных данных П. Дж. Уилли дает возможность проследить за поведением ряда компонентов в сложных газодонасыщенных жидкостях, отвечающих, с определенной степенью приближения, природным магматическим расплавам.

Прежде всего отметим, что эти системы включают в себя как высокотемпературные силикатные жидкости, так и низкотемпературные искусственные магмы, в том числе карбонатитовые, серпентинсодержащие и некоторые другие.

В частности, оказывается, что волластонит и кальцит — минералы, характерные для скарновых месторождений, могут совместно выделяться и из искусственной карбонатитовой магмы. При этом волластонит в равновесии с низкотемпературными жидкостями появляется при давлениях, немного превышающих 1 кбар.

Таким образом [Уилли, 1969], при повышенных давлениях в пятикомпонентной системе волластонит, как и доломит, будет появляться на низкотемпературном ликвидусе (725°C и ниже).

Заслуживает особого внимания вывод П. Дж. Уилли о том, что добавление в изучаемую систему такого компонента, как нефелин, может направить путь кристаллизации сложного расплава в обход температурного барьера с образованием низкотемпературных жидкостей.

Этот вывод важен прежде всего для понимания путей кристаллизационной дифференциации материнской карбонатно-щелочно-перидотитовой магмы, приводящей к обособлению низкотемпературной карбонатитовой магмы. Помимо этого подобная трактовка проливает свет на генезис магнетит-серпентин-кальцитовых даек [Robinson, 1975], относимых к магматическим образованиям. Обратив внимание на наличие в ультраосновных изверженных породах кальцита, который исследователи обычно связывают со стадиями позднего изменения гипербазитов, П. Дж. Уилли [1969] полагает, что минеральные ассоциации, включающие оливин, пироксен, монтичеллит, мелилит, доломит и кальцит, способны кристаллизоваться одновременно при низких и умеренных температурах (в пределах 600—800°C). Силикатные фазы, судя по диаграммам, появляются на той части карбонатитового ликвидуса, где температура резко поднимается выше минимальной ликвидусной температуры. И хотя в этом случае, по мнению П. Дж. Уилли, отношение силикатных минералов к карбонатным и гидратным должно быть мало, анализ диаграмм наводит на мысль, что некоторые «измененные» глубинные ультрамафические породы могут представлять собой продукт первичной кристаллизации из магмы, богатой CO_2 и H_2O . В первую очередь это касается минеральных парагенезисов, содержащих кальцит и серпентин. П. Дж. Уилли утверждает: «Следует заметить, что при давлении 4 кбар серпентин устойчив при температуре несколько выше 500°C, а наиболее низкая температура ликвидуса в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ равна 600°C. Добавление SiO_2 и других компонентов, таких как FeO , необходимых для образования серпентина, будет значительно понижать температуру ликвидуса. Таким образом, мы приближаемся к условиям, при которых серпентин становится первичной кристаллической фазой карбонатитовых магм» [Уилли, 1969, с. 290]. Интервал в 100°C (между 600 и 500°C) для решения задачи о магматической природе некоторых серпентинсодержащих минеральных парагенезисов, как считает П. Дж. Уилли, легко преодолеть путем добавления дополнительных компонентов и в первую очередь щелочей. Один из вариантов этого решения будет дан ниже в соответствующем разделе работы.

На основании экспериментальных данных, проливающих свет на особенности карбонатитовых комплексов, в составе которых описаны магнетитсодержащие породы с кальцитом и серпентином, П. Дж. Уилли приходит к выводу о том, что эти особенности можно объяснить существованием карбонатитовых магм, а многие процессы и продукты могут возникать в результате эволюции и кристаллизации карбонатитовых магм. Характерно, что существование низкотемпературных жидкостей, из которых происходит

или, вернее, может происходить кристаллизация (из расплава) минеральных парагенезисов, содержащих магнетит, кальцит, серпентин и другие минералы, обладают высокой газо-, водонасыщенностью и высокими концентрациями щелочей (CO_2 , H_2O , Na_2O и др.) [Уилли, 1969], что в конечном итоге должно предопределить широкое развитие послемагматических процессов. Не случайно П. Дж. Уилли писал: «...Несомненно, геологическая история щелочного комплекса, включающего карбонатиты, усложняется различными сингенетическими и эпигенетическими процессами. Повторные интрузии флюидной, способной к реакциям, обогащенной летучими карбонатитовой магмы могут вызвать последующую дифференциацию, обусловить воздействие паров и растворов, отделяемых кристаллизующимся карбонатитом, или поднимающихся с больших глубин, метасоматоз внутри и вокруг комплекса и развитие взрывных брекчий, сопровождающиеся изменением давления в магме на большой глубине» [Уилли, 1969, с. 299].

Как будет показано ниже, процессы дифференциации, приводящие к формированию некоторых типов магматических магнетитовых месторождений, могут быть объяснены на основании схем П. Дж. Уилли, но с учетом специфики газодонасыщенных ферритных магм. Более того, в свете вышеизложенных фактов представляется вполне правомерным предположение о том, что ряд магматогенных железорудных месторождений, в том числе контактово-метасоматических, могут и должны быть отнесены к производным силикатно-, карбонатно-ферритных и собственно ферритных флюидных магм, способных к реакциям, вызывающим дифференциацию и обуславливающим воздействие газов, паров и растворов щелочного характера, отделяемых кристаллизующейся ферритной магмой. И как следствие этого — метасоматоз внутри и вокруг рудного комплекса с развитием взрывных брекчий, часто сопровождающих магнетитовое оруденение [Павлов, 1964; Поспелов, Павлов, 1967; и др.]. Ниже на данное обстоятельство будет обращено особое внимание.

РУДНЫЕ ПОРФИРЫ И ПОРФИРИТЫ РУДНЫХ ПОЛЕЙ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В 1958 г. Г. Л. Поспелов, анализируя железоносный магматизм Алтае-Саянской области, обратил внимание на присутствие в рудных полях железорудных месторождений специфических магматических образований — рудных порфиров, сопровождающих рудные залежи и месторождения. Характерная особенность этих образований — наличие в них магнетита в качестве породобразующего минерала.

В последние годы рудные порфиры и порфириты обнаружены и описаны на ряде месторождений и рудопроявлений не только в Алтае-Саянской горной области, но и за ее пределами.

Особое место среди этих магматических пород, в состав которых входит магнетит, занимают рудные порфиры Анзасского магнетитового месторождения Западного Саяна [Долгушин, 1974], часть из которых в связи с высокими содержаниями магнетита включена в пределы контура балансовых железных руд.

Впервые рудные порфиры, представляющие собой интрузивные образования с первично-магматическим магнетитом как породообразующим минералом, в рудном поле Анзасского магнетитового месторождения выделены С. С. Долгушиным [1974]. По его данным, подобные рудные порфиры являются связующим звеном между интрузивными породами габбро-альбититового комплекса и рудами, среди которых развиты и их альбит-магнетитовые разновидности. Основные минералы рудного порфира — магнетит и альбит. Магнетит, как правило, определяется только в мелкозернистой альбит-магнетитовой основной массе, но отсутствует в альбитовых вкрапленниках. Содержание магнетита в рудных порфирах Анзасса изменяется от 5—10 до 30—40%, в среднем оставаясь на уровне 20—25%. В ряде случаев рудные порфиры имеют брекчиевидный облик, свидетельствующий о высокой газоводонасыщенности материнского расплава. Обломочный материал брекчиевидных пород представлен теми же рудными порфирами, натровыми сиенитами и альбит-порфирами.

С. С. Долгушин отмечает, что рудные порфиры, являясь промежуточными образованиями между материнскими интрузивными породами габбро-альбититового комплекса и их производными — магнетитовыми и магнетит-альбититовыми рудами, свидетельствуют о прямой генетической связи оруденения со щелочной 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-безрудную (сиенитовую) и щелочно-рудную (альбит-магнетитовую) составляющие.

Эффузивы и туфы кислого, среднего и основного составов, содержащие богатую вкрапленность магнетита и гематита (до 20% и более $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) широко распространены на Алтае. Именно в Алтайской железорудной провинции особенно четко выражена в пространственном и временном соотношении генетическая связь вулканизма и железооруденения [Поспелов, 1958; А. Калугин, 1959, 1970; Лапин, 1963; Пономарев, 1968; Попов, 1967; Кассандров, 1974, 1979; Калугин, 1976; и др.]. Известно и то, что рудносные вулканогенные породы, слагающие кварц-кератофировую формацию Западного Алтая, сосредоточены в линейной структуре наложенного (герцинского) эпизевгеосинклинального типа. Эта структура прослеживается вдоль западной границы каледонид Горного Алтая почти на 500 км [Кузнецов, 1967; Кузнецов, 1975].

Одна из замечательных особенностей девонского вулканизма Западного Алтая — его повышенная железозносность. Она фиксируется постоянно в форме многочисленных жилок, линз почти сплошного гематита и магнетита или же достаточно густой вкрапленности в вулканитах. Рудные вулканы отличаются высоким содержанием вкрапленности гематита, реже магнетита, которые наполняют подобно вулканическому стеклу основную массу эффузивов, лавобрекчий и цемент туфов. Отсутствие каких-либо характерных околорудных изменений, признаков замещения, а также находки обломков в прослоях туфоконгломератов в одном разрезе свидетельствуют о сингенетической магматической природе рудной вкрапленности и в эффузивах. Обогащенные гематитом и магнетитом порфиры, порфиры и кератофиры создают представление о продуктивности кварц-кератофировой формации в целом. На Западном Алтае наиболее изучено железорудное месторождение магнетита, ряд более мелких, но интересных в генетическом отношении проявлений гематита с широким развитием в подрудных толщах рудных эффузивов и туфов [Зимин, 1959; Кассандров, 1974, 1979; И. Калугин, 1976; Дымкин и др., 1979; и др.]. Наиболее типичны для этой вулканогенной толщи кератофиры, средний состав которых, по нашему мнению [Дымкин и др., 1979], ближе всего отвечает «очаговому» веществу. При дифференциации последнего вполне вероятно появление высокожелезистых низкокремнистых эффузивов (порфиров, порфиритов), с одной стороны, и безжелезистых высококремнистых кварцевых порфиров и фельзит-порфиров, с другой. Чередование перечисленных пород можно видеть на одном из наиболее контрастных по составу геологических разрезов подрудной пачки Холзунского месторождения, приведенного нами в одной из работ [Дымкин и др., 1979].

Прежде всего обращает на себя внимание исключительно вулканогенный состав подстилающей толщи этого разреза. Частое чередование в разрезе эффузивов, туфов, лаво- и туфобрекчий указывает на то, что периоды относительно спокойного излияния лав неоднократно сменялись мощными эксплозиями.

Другая важная особенность данной толщи — исключительно высокое содержание в вулканитах гематита и магнетита.

В мало измененных вулканитах рудное вещество концентрируется по-разному. В одних случаях оно распределено в основной массе более или менее равномерно. Микролиты полевых шпатов, кварца и реликтовых темноцветных минералов оказываются как бы сцементированы гематитом. Такой же сплошной рудной массой бывают окружены и порфиновые выделения. Границы соприкосновения рудного вещества и силикатных минералов довольно четкие, даже резкие. В других случаях, а это имеет место в одной и той же породе, только в различных ее участках, гематит бывает распределен неравномерно. В одних местах он образует сплошные обособления, внутри которых микролиты полевых

шпатов нередко отсутствуют, а в других — отмечается в виде рассеянной рудной вкрапленности или же его нет совсем. Форма сплошных обособлений гематита обычно неправильная, но места она линзовидная и располагается по направлению трахитоидности. Более мелкие скопления обнаруживают грубо сферические очертания; тонкие округлые тельца обтекаются микролитами полевых шпатов.

Описанные случаи нахождения гематита и магнетита в вулканиках не исчерпывают всего многообразия форм выделения рудного вещества. В районе Холзунского месторождения среди переслаивающихся эффузивов и туфов встречаются небольшие линзы и прослои сплошного гематита и магнетита. Это массивные весьма тонкозернистые руды, в которых изредка наблюдаются кварц бипирамидальной формы и небольшие скопления апатита. Руды довольно резко отличаются от смещающих их вулкаников и не сопровождаются сколько-нибудь заметными околорудными изменениями. Все эти факты свидетельствуют о том, что обособления рудной минерализации в вулканиках (рудные порфиры и порфириты) и линзы сплошного гематита и магнетита в слоистой толще имеют одну и ту же магматическую природу.

К этим же выводам приходит и Э. Г. Кассандров [1979], выделивший рудные эффузивы в пределах рудного поля Холзунского месторождения. Согласно его данным, гематит и магнетит составляют основную массу трахиандезитовых порфиритов, миндалефиров, трахитовых и трахилипаритовых порфиритов, подчеркивая их микролитовую и порфировую структуры. Наблюдается заполнение рудным веществом вместе с кварцем и апатитом миндалин в порфиритах. Обогащенные железом породы постепенно сменяются богатыми сливными рудами. Рудное вещество локализуется в виде гнезд, линз, жил и пластов мощностью от нескольких сантиметров до 2 м и протяженностью до десятков метров. При этом общая мощность обогащенных рудным веществом эффузивов исчисляется десятками метров, протяженность — первыми километрами. В большинстве случаев [Кассандров, 1979] рудное вещество сингенетично формированию самих эффузивов и лишь часть его является результатом поствулканической газогидротермальной деятельности.

Сопоставляя происхождение холзунских рудных и обычных кластолав с генезисом семьячских (Камчатка) туфолов, Э. Г. Кассандров вслед за В. И. Владавцем полагает, что важную роль при дифференциации вещества в расплавленном состоянии сыграла способность магмы расщепляться на две несмешивающиеся жидкости, одна из которых была обогащена рудными и летучими компонентами и оставалась в магматической камере в жидком состоянии, в то время как другая, более вязкая, уже начала твердеть. Наличие выше по разрезу ленточных и шаровых фельзитов, как полагает Э. Г. Кассандров [1979], может служить подтверждением предположения о расщеплении магматического расплава на ранних стадиях его эволюции.

Э. Г. Кассандров [1979] считает, что петрографические и петрохимические особенности рудных порфиров, порфиритов и туфов, а также безрудных вмещающих вулканических пород показали, что железоруденение явно приурочено к моменту максимального насыщения этих пород щелочами, к смене вулканитов трахиандезитового и кератофирирового состава преимущественно породами трахилипаритового ряда с резким преобладанием калия над натрием, и с явлениями ликвации в трахитовых и трахилипаритовых лавах.

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

Как и в Горном Алтае, рудные порфириты Тургая пространственно тесно связаны с крупными залежами богатых магнетитовых руд. Есть основания предполагать, что мы имеем дело с единой ассоциацией, возникшей при дифференциации силикатного расплава.

Краткий обзор по рудным эффузивам рудных полей железорудных месторождений, естественно, не исчерпывает всего многообразия способов формирования рудных эффузивов и руд магматическим путем. Однако приведенные примеры дают основания утверждать, что рудные порфиры и порфириты и некоторые магнетитовые тела могут формироваться как самостоятельные фазы сложнодифференцированных плутонов на общем фоне повышения щелочности комагматов. Рудные расплавы, отщепившиеся на глубине, по-видимому, в состоянии не только внедряться во вмещающие породы, но и изливаться на поверхность. В этом случае они почти всегда сопровождаются лавами и туфами повышенной щелочности, составляющими ложе и кровлю рудных залежей.

ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ АНОМАЛИИ И ЩЕЛОЧНЫЕ МАГМАТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ

В предыдущих разделах на основании обширного материала по различным рудным регионам нами было показано, что корреляционная связь магматогенных магнетитовых месторождений преимущественно со щелочными магмами носит закономерный характер. В последнее время данное положение получило дополнительное подтверждение геофизическими исследованиями Л. В. Витте, А. Н. Василевского и Л. А. Шарловской [1979] на юге Восточной Сибири. Выяснилось, что в региональном плане

зоны положительных магнитных аномалий хорошо коррелируются с зонами проницаемости, по которым осуществлялась дейтероорогенная переработка коры, выражающаяся в становлении щелочных базальтоидных и гранитных комплексов в обрамлении и становлении на платформе толейтовых (трапповых), щелочных и щелочно-ультраосновных (кимберлитовых) серий изверженных горных пород [Витте и др., 1979]. Картографический материал и характеристика вещественного состава изверженных горных пород, приведенные в упомянутой работе, достаточно убедительно свидетельствуют о четкой корреляции положительных магнитных аномалий с зонами развития магматических комплексов, характеризующихся повышенным (или относительно повышенным) содержанием щелочей. Так, например, для Алтае-Саянской области установлено, что Агульско-Ундинскому наложенному прогибу Восточного Саяна, выполненному девонскими вулканогенными толщами, вмещающими крупные интрузии щелочных гранитов, граносиенитов и сиенитов, соответствует зона интенсивных положительных магнитных аномалий. Щелочные граниты северо-западной части Бирюсинской глыбы и поля развития девонского магматизма Манской и Чебаково-Балахтинской впадин также попадают в эту зону положительных магнитных аномалий.

Высокоинтенсивное положительное магнитное поле над восточными и южными бортами Минусинской впадины и прилегающими к ней участками Восточного и Западного Саянов отвечает широкому развитию девонских магматических комплексов. И здесь наиболее интенсивные аномалии обрисовывают крупные тела щелочных гранитов, граносиенитов и сиенитов.

Крупной полосе палеозойских щелочных гранитов и сиенитов восточного обрамления Тувы и Северной Монголии соответствует сложное положительное магнитное поле с отчетливой субширотной ориентировкой аномальных зон.

В пределах Забайкалья Л. В. Витте с соавторами [1979] отмечается четкая корреляция полосы развития щелочных гранитов и сиенитов с зоной насыщения интенсивными магнитными аномалиями.

Примеры прямой корреляции интенсивных положительных магнитных аномалий с зонами развития пород щелочных магматических комплексов можно было бы продолжить и далее, дополнив их схемами моделирования магнитных аномалий, четко совпадающими с наблюдаемыми в пределах изучаемого региона [Витте и др., 1979]. Но уже и на этом этапе подобная корреляция носит не случайный характер, а отражает специфическую эволюцию магматических расплавов, приводящих к формированию в земной коре намагниченного субстрата и щелочных магматических комплексов. Именно поэтому Л. В. Витте с соавторами [1979], учитывая, что в щелочных сериях магматических пород резко повышается степень окисления железа, приходят к выводу о том, что расплавы, формирующиеся в нижних горизонтах коры, где преобладают железо-магнезиальные силикаты, должны со-

держат большое количество железа, которое в щелочной обстановке будет реализоваться в форме магнитоактивных окислов.

Поскольку в верхних частях коры содержание железа невелико и редко превышает 3—5%, авторы [Витте и др., 1979] полагают, что основной эффект в магнитное поле над зонами дейтеророгенного щелочного магматизма должны вносить намагниченные комплексы нижней и средней частей земной коры.

Сопоставляя данный геолого-геофизический материал с материалами по конкретным геологическим объектам, приведенными выше, нетрудно убедиться, что генетическая или парагенетическая связь магматических магнетитовых месторождений, так же как и интенсивность положительных магнитных аномалий, со щелочными магматическими комплексами, является общей закономерностью и не может носить случайный характер. Физико-химический анализ окисно-силикатных систем [Павлов, Дымкин, 1979] убеждает нас в том, что действительно одна из вероятных причин появления и обособления рудных ферритных, а также силикатных магм, обогащенных ферритными компонентами, при перерождении железосодержащих силикатных расплавов — обогащение последних щелочными компонентами и водой на общем фоне возрастания парциального давления кислорода. При этом генетическая связь первично-магматических магнетитовых месторождений со щелочными породами и отчасти с гранитоидами обуславливается в первую очередь ростом активности щелочей, что лежит в основе процессов ферритизации силикатного расплава (окисление двухвалентного железа силикатов до трехвалентного железа ферритов) и его ликвации в конечном итоге на собственно щелочную и окисно-ферритную магмы.

ИТОГИ ОБЗОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Проанализировав приведенный материал по магнетитовым месторождениям магматического генезиса, подчеркнем следующие закономерности размещения и условий образования этих месторождений. Не вызывает сомнения, что магнетитсодержащие породы, магнетиты и магнетитовые залежи могут быть отнесены и относятся многими исследователями к коагматам тех или иных магматических комплексов. Литературные источники и анализируемый материал свидетельствуют о том, что магнетиты и магнетитовые тела могут быть производными не только ультраосновных и основных магм, но и магм гранитного и щелочного ряда вплоть до низкотемпературных карбонатитовых магм.

Во всех приведенных случаях не вызывает сомнения, что обособление железа в виде магнетитовых расплавов в процессе ферритизации силикатных и силикатно-карбонатитовых расплавов и его перенос преимущественно в виде магнетитовых, силикатно-магнетитовых, силикатно-карбонатит-магнетитовых и карбонатит-магнетитовых расплавов в зону локализации рудных залежей —

процесс достаточно распространенный. Как показывают исследования последних лет [Павлов, Дымкин, 1979; Овчинников, 1980; и др.], перенос железа в виде магнетитовых расплавов может быть весьма обычным явлением и при формировании большой группы так называемых скарновых железорудных месторождений. Для реальной оценки роли магнетитовых расплавов, равно как и некоторых других форм переноса железа от магматического очага в зону локализации рудной залежи, особое значение приобретает работа Л. Н. Овчинникова [1980] о полигенности скарновых железорудных месторождений.

Именно Л. Н. Овчинников акцентировал внимание на том, что месторождения, объединяемые понятием «скарновые магнетитовые», могут быть самых различных генетических типов. Для этих месторождений процесс рудообразования выходит далеко за рамки собственно скарнового процесса. Отмечая, что создание общепризнанной теории скарнообразования невольно оттеснило саму проблему рудообразования, Л. Н. Овчинников подчеркивал хорошо известную закономерность о том, что, как правило, не руда сопутствует скарнам, а наоборот, процесс рудоотложения сопровождался развитием скарнов только лишь при благоприятном сочетании суммы факторов. Нельзя не согласиться с утверждением Л. Н. Овчинникова о том, что, будучи важнейшим поисковым критерием, скарны в рудообразовании — явление второстепенное. Поэтому «...привнос колоссальных количеств железа с накоплением миллиардов тонн магнетита в отдельном месторождении теорией скарнообразования необъясним, в механизм формирования скарновых зон не укладывается» [Овчинников, 1980, с. 58]. Утверждая, что скарново-магнетитовые месторождения полигенны и конвергентны, Л. Н. Овчинников подчеркивает, что при одной и той же генетической первооснове и едином глубинном источнике рудного вещества различные геологические условия рудоотложения определяют различные генетические типы промышленных месторождений. При этом достаточно ясно устанавливается, что зарождение и отделение рудного вещества и рудообразующих флюидов происходит не одноактно, а закономерно сопровождает весь длительный магматический процесс, в связи с чем в рудообразовании всегда одновременно участвуют колоссальные массы вещества, количественно мало уступающие веществу, мобилизуемому при магматизме.

При этом имеющие место полигенность и конвергентность скарновых магнетитовых месторождений, по мнению Л. Н. Овчинникова [1980], определяются не только и не столько разнообразием геологических процессов, приводящих к образованию однотипных месторождений, но преимущественно разнообразием агрегатных форм рудного вещества, механизмов выноса железа из первоисточников, форм переноса его и типов рудонесущей среды. Развивая данное положение и учитывая многочисленные разработки по формам переноса железа из магматического очага в область рудоотложения, Л. Н. Овчинников выделяет четыре ос-

новных типа такой среды и соответственно механизмов отделения: 1) жидкие соляные растворы (водно-хлоридные флюиды); 2) газовые флюиды с комплексными соединениями железа; 3) магнетитовые расплавы (электронная жидкость); 4) капли в газовых пузырях (пенная флотация).

Ранее при изучении и анализе генезиса скарновых магнетитовых месторождений [Павлов, 1964] пришлось привлекать хлоридные (хлорацидиоксидные) соединения железа для объяснения выявленных закономерностей поведения железа при гидротермально-метасоматическом процессе рудообразования. Однако позднее [Павлов, 1976] выяснилось, что кислые хлоридные растворы не отвечают основному требованию магматогенных рудообразующих растворов — они не могут быть равновесны с материнским силикатным расплавом, а значит, не могут быть привлечены для объяснения генезиса скарновых магнетитовых месторождений в силу целого ряда обстоятельств, подчеркнутых в упомянутой работе.

Дальнейшие исследования [Павлов, 1976; Павлов, Дымкин, 1979] позволили преодолеть данные трудности. На основании термодинамического анализа и экспериментальных работ было показано, что требуемым условиям отвечают лишь щелочные с восстановительными свойствами водные растворы-флюиды, обеспечивающие не только экстракцию железа из материнских магматических очагов, но и его перенос в область рудоотложения с одновременным формированием зон скарновых метасоматитов. Однако в ходе работы выяснилось, что в процессах экстракции рудного вещества и его транспортировке участвуют не только щелочно-восстановительные растворы, а также восстановленные газы (окись углерода, углеводороды и др.) и в особенности **расплавные системы** [Павлов, Дымкин, 1979]. Ниже основные аспекты данной задачи будут разобраны с необходимой детальностью. Здесь же хотелось бы подчеркнуть, что в основе перерождения силикатных железосодержащих расплавов [Павлов, Дымкин, 1979] лежат процессы ферритизации, которые в силу целого ряда обстоятельств уже на магматической стадии предопределяют специфическую дифференциацию вещества, приводящую в конечном итоге к обособлению рудных преимущественно магнетитовых расплавов.

Нетрудно видеть, что полученное решение может служить доказательством правомерности утверждения Л. Н. Овчинникова [1980] об особой и важной роли магнетитовых расплавов как форме переноса железа от очага генерации в зону рудоотложения при формировании одного из типов скарновых магнетитовых месторождений. Примечательно, что в связи с высокой насыщенностью жидкотекучих магнетитовых расплавов флюидами и щелочами формирование скарнового ореола и зоны щелочных метасоматитов следует рассматривать, это будет сделано ниже, как естественное развитие рудно-магматического очага, приводящего в конечном итоге к формированию минеральных парагенезисов,

неоднократно охарактеризованных на многих скарновых магнетитовых месторождениях. Именно магнетитовые расплавы как форму отделения и переноса железа при несомненном участии газовых флюидов с комплексными соединениями железа, следует признать (а теория и практика подтверждают это) основными формами экстракции и переноса рудного вещества не только для большинства скарновых магнетитовых месторождений, но и для целого ряда магнетитовых месторождений, магматический генезис которых не вызывает сомнений.

В свете вышеизложенных фактов и теоретических разработок естественно возникает проблема распознавания магнетитовых руд и магнетитосодержащих пород, появляющихся при кристаллизации ферритных расплавов, и идентичных руд и пород, кристаллизующихся из железоносных растворов и флюидов. К сожалению, следует констатировать, что однозначных решений на основании имеющихся методических разработок получить практически невозможно. Не дает однозначных решений и анализ элементов-примесей в магнетитах руд и пород различных месторождений. В лучшем случае можно судить о генетической или парагенетической связи магнетитовых образований с теми или иными типами изверженных горных пород. Частично материал, освещающий этот вопрос, приведен выше при обзоре магматогенных магнетитовых месторождений. В дополнение к нему следует привести результаты исследований С. А. Щеки с соавторами [1980], изучавших парагенезисы микроэлементов магнетита магматических пород и руд Дальнего Востока СССР различными физико-химическими методами. И хотя методика извлечения магнетита из проб пород и руд далека от совершенства и не гарантирует магнетитовые пробы от загрязнения, полученные результаты позволили прийти авторам [Щека и др., 1980] к следующим определенным выводам.

Исследователями подчеркивается, что химический состав сингенетичных магнетитов из интрузивных и эффузивных пород в значительной мере отражает общие геохимические особенности пород. Так, например, сингенетические магнетиты из гипербазитов, как правило, обогащены Mg, Ti, Cr, Ni, и Co *, распределенными в зернах магнетита равномерно.

Вариации состава основных магм находят отражение в составе магнетита, тем не менее базальтоидная группа магнетитов довольно стабильна и характеризуется относительно высокими содержаниями Ti, Al, Mg и V, обогащенностью Zr и Zr и высокими отношениями Co/Ni. Данная закономерность сохраняется и для богатых магнетитом (до 12%) базальтоидных субвулканических тел (влк. Кихпинич, Камчатка), где магнетит представлен мелкими хорошо ограненными октаэдрами [Щека и др., 1980].

* В свою очередь, в магнетитах из гипербазитов, подверженных серпентинизации и актинолитизации Mg, Al, Ti, Cr и Ni распределены зонально в пределах отдельных зерен и прожилков.

Магнетит щелочных пород хотя и имеет четкую индивидуальность, в нем, как правило, накапливаются литофильные элементы щелочных магм.

Влияние геохимической специализации исходного расплава на состав магнетита, по мнению С. А. Щеки с соавторами [1980], наиболее существенно проявляется через щелочность этих расплавов. Именно поэтому возрастание щелочности расплавов ведет к повышению в составе магнетита роли элементов щелочных магм (Mn, Zr, Sn, Ti), снижению концентрации V, Cr, Ni и отношения Co/Ni.

Влияние температуры на состав магнетитов в целом выражается в более высоком уровне концентрации элементов-примесей в эффузивных разностях по сравнению с интрузивными и гидротермальными [Щека и др., 1980].

С. А. Щека и др. [1980] приходят к выводу о том, что изучение элементов-примесей в магнетитах изверженных пород позволяет наметить две группы парагенезисов микроэлементов, соответствующие двум параллельным ветвям родоначальных магм. Магнетит производных щелочноземельных магм характеризуется парагенезисом сидерофильных примесей Ti, Cr, V, Ni, Co. В породах щелочного ряда в магнетитах стабильн парагенезис литофильных элементов — Zr, Mn, Ti, Sn. Абсолютные содержания элементов падают в первом случае и возрастают во втором по мере повышения кислотности (по SiO₂) пород. Уровень содержания элементов-примесей в магнетитах одной группы всегда выше в эффузивных разностях, чем в интрузивных, что обусловлено образованием большинством микроэлементов самостоятельных фаз при кристаллизации в интрузивных условиях.

Попытка использования текстурных особенностей руд для распознавания их магматической или гидротермально-метасоматической природы также не дает желаемых результатов, поскольку практически все типы текстур руд присутствуют в различных по генезису рудных телах. Так, например, В. И. Смирновым [1969] подчеркивалось, что для руд ликвационного генезиса характерны массивная, полосчатая, брекчиевая, прожилково-вкрапленная и вкрапленная текстура. В рудах позднемагматических месторождений, как правило, преобладают полосчатые, пятнистые, нодулярные брекчиевые и вкрапленные текстуры (месторождения хромитов), а также массивные, полосчатые, пятнистые и вкрапленные (месторождения титаномагнетитов) с развитием сидеронитовых структур руд и явлениями распада титаномагнетита на ильменит и магнетит. В свою очередь, Г. Л. Поспеловым и С. С. Лапиным [1968] отмечалось, что именно массивная, пятнистая, пятнисто-вкрапленная, гнездово-вкрапленная, брекчиевая, брекчиевидная, полосчатая, желвачно-вкрапленная и кокардовая текстуры реальных руд оказались наиболее часто встречаемыми в железорудных месторождениях Алтае-Саянской области.

Нет значимых различий и в морфологии рудных тел месторождений магматического и магматогенного генезиса, ибо рудные за-

лежи в форме жил, линз, труб, гнезд, полос массивных и вкрапленных руд, вкрапленников шпирообразной лентовидной и неправильной формы характерны не только для ликвационных, ранне- и позднемагматических месторождений [Смирнов, 1969], но и для контактово-метасоматических железорудных месторождений [Поспелов, 1958].

Примечательно, что кристалломорфологический и анатомический анализы магнетита Коршуновского и Тейского месторождений, а также магнетита, синтезированного в процессе агломерации концентратов и руд этих месторождений, позволили А. А. Пермякову [1979] установить, что и в том и в другом случае при кристаллизации магнетита были широко распространены процессы скелетной кристаллизации. Следует подчеркнуть, что именно процессы скелетной кристаллизации, как правило, присущи минералам, кристаллизующимся из расплавов. Учитывая, [Пермяков, 1979] что кристаллическая форма магнетита является хорошим типоморфным признаком условий их формирования и принимая во внимание широкое распространение кристаллов магнетита скелетно-блоковых, глобулярно-скелетных и кривоугонных кубоктаэдрических форм, а также ритмичнополосчатых и сферолитоподобных агрегатов как в рудах, прошедших стадию агломерации, так и в природных рудах Тейского и Коршуновского месторождений, следует признать, что эта закономерность должна указывать исследователям на кристаллизацию магнетитов природных месторождений из окисно-ферритных расплавов.

Подобные выводы, как и фактический материал по изучению кристалломорфологии, изоморфизма и других типоморфных особенностей магнетита природных месторождений и магнетита, синтезированного в процессе агломерации из руд этих же месторождений, служат, как нам представляется, дополнительными доказательствами правомерности утверждений Л. Н. Овчинникова [1980] о полигенности магнетитового оруденения при широком участии в процессе образования магнетитовых месторождений магнетитовых расплавов (рудных ферритных магм). Кроме того, эти данные, как и результаты наших исследований [Павлов, 1979; Павлов, Дымкин, 1979] по физико-химическому анализу расплавных систем и изучению природных объектов, могут служить иллюстрацией основных закономерностей ферритизации силикатных расплавов, приводящих к формированию и обособлению уже на магматической стадии рудной ферритной жидкости, внедрение и кристаллизация которой должна приводить к образованию рудных залежей с перечисленными выше морфологическими контурами рудных тел и с широким развитием в них упомянутых выше текстурных рисунков руд. При подобном подходе к интерпретации генезиса месторождений широкое развитие ореолов околорудных измененных пород, характерное не только для собственно магматических магнетитовых месторождений, но и для контактово-метасоматических магнетитовых месторождений, следовало бы считать результатом кристаллизации насыщенной

летучими исходной силикатной жидкости (магмы) и рудной ферритной жидкости — продукта дифференциации железосодержащего окисно-силикатного расплава.

Ниже на основании физико-химического анализа окисно-силикатных расплавов, экспериментальных исследований с привлечением данных по природным объектам автором будет сделана попытка доказать правомерность и непротиворечивость широкого развития процессов ферритизации силикатных расплавов, лежащих не только в основе формирования магматогенных месторождений, но и играющих важную роль в дифференциации силикатных расплавов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИЛИКАТНЫХ, ОКИСНЫХ И ФЕРРИТНЫХ РАСПЛАВНЫХ СИСТЕМ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМАМИ МАГНЕТИТОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ

Глава I

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ФЕРРИТИЗАЦИИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Природные ферриты, среди которых наиболее распространен магнетит, занимают важное место среди породо- и рудообразующих минералов. По химической природе ферриты являются оксидными материалами, представляя собой соединения окиси железа с окислами других металлов [Третьяков, 1967]. Широкое распространение ферритов в последние 30 лет в технике предопределило заметный прогресс в развитии физико-химии ферритов и усовершенствовании технологического процесса ферритообразования, во многом копирующего технологию керамического производства.

До последнего времени в физико-химической петрологии результаты детального изучения высокотемпературных процессов ферритообразования незаслуженно игнорировались, что отразилось в увлечении гидротермальными и гидротермально-метасоматическими схемами для объяснения генезиса обширной группы магматогенных магнетитовых месторождений.

Как подчеркнуто Ю. Д. Третьяковым [1967], развитие термодинамики ферритов может оказаться полезным не только для производства ферритов с заданными свойствами, но и для изучения ряда важных металлургических процессов, сопровождающихся ферритообразованием. Продолжая эту мысль, следует сказать, что присутствие ферритов в природных геологических объектах дает ключ для расшифровки физико-химических процессов в окисных и силикатных расплавах, ибо магматические системы по ряду прямых и косвенных признаков следует относить к ферритообразующим.

Ю. Д. Третьяков [1967] в основу термодинамического анализа положил утверждение о ферритах как фазах или соединениях переменного состава, что дало возможность уделить большое внимание равновесным диаграммам состояния основных ферритообразующих систем. Именно исследования фазовых равновесий в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода

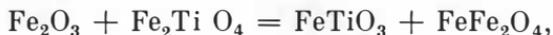
позволили выявить наиболее общие свойства ферритов как фаз переменного состава и установить взаимосвязь между термодинамическими свойствами и структурой этих фаз. Подобный подход к решению вопроса синтеза ферритов в природных условиях представляется весьма перспективным, ибо позволяет на основании анализа равновесных соотношений в ферритообразующих системах определить температурные условия, величины парциальных давлений кислорода и интервалы изменений активности компонентов в системе при процессах ферритизации силикатных расплавов.

Однако при всей определенности физико-химических условий синтеза ферритов по технологической схеме керамического производства получение магнитной керамики со строго определенными параметрами затруднено прежде всего из-за нечеткости физико-химического состояния исходных окислов и относительного несовершенства Термической обработки, игнорирующей специфику ферритов как фаз переменного состава, способных изменять количество кислорода в кристаллической решетке в зависимости от характера окружающей среды [Третьяков, 1967]. Все многообразие переменных, влияющих на свойства магнитной керамики, Ю. Д. Третьяков [1967] разделяет на две группы, из которых первая связана с химическим составом и физико-химическим состоянием исходной шихты, а вторая — с режимом термической обработки.

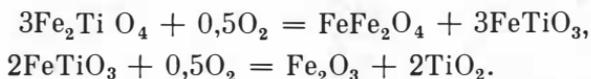
В свете вышеизложенного большинство природных ферритов должны заметно различаться по целому ряду параметров в связи с тем, что даже в пределах зоны формирования одного месторождения не исключается изменение таких факторов, как температура, парциальное давление кислорода и химический состав среды ферритообразования. В свою очередь, выдержанность парциального давления кислорода, характерная для расплавных систем, уже сама по себе гарантирует синтез ферритов определенного состава с определенными свойствами из расплавной ферритообразующей системы.

Как известно, важнейшей составной частью всех ферритов является окись железа, которая при изменении температуры испытывает различные превращения, зависящие не только от изменения парциального давления кислорода, но и от присутствия других окислов, входящих в состав ферритов. Поэтому при расшифровке условий образования скоплений ферритов исследователи в первую очередь обращали внимание на изменение в составе силикатных расплавов и в парциальном давлении кислорода в системе. В частности, при характеристике ферритов изверженных горных пород авторы справочных руководств и учебников, указывая, что хромшпинелиды нередко образуют крупные скопления в пределах развития ультраосновных пород, обычно связывают происхождение этих рудных скоплений прежде всего с пересыщенностью силикатных магм рудным веществом, которое либо осаждается из расплава в виде твердой фазы при кристаллизации, ли-

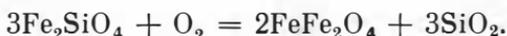
бо является продуктом кристаллизации отликвированной рудной части силикатного расплава. Помимо этого считается установленным, что появление магнетита и титаномагнетита — часто встречающихся аксессуарных минералов изверженных горных пород — есть результат не только повышения концентрации железа и титана в расплаве, но и изменения парциального давления кислорода в системе. В частности, если сосуществование титаномагнетита и ильменита обычно оценивается по обменной реакции



константа равновесия которой определяется преимущественно температурными условиями, то магнетит-ильменитовое равновесие контролируется уже двумя параметрами — температурой и давлением кислорода [Петрография, ... 1976]



Что же касается магнетита, то его появление в ходе эволюции и кристаллизации силикатных расплавов большинством исследователей связывается с ростом парциального давления кислорода, приводящим к разложению железистых силикатов. Так, например, схема разложения фаялита при росте P_{O_2} обычно иллюстрируется реакцией



Отсюда следует, что появление в системе ферритов железа и свободной кремнекислоты при разложении железистых силикатов связано прежде всего с протеканием окислительно-восстановительных реакций, контролирующихся величиной парциального давления кислорода. Поэтому считается, что в основе процессов ферритизации лежат процессы окисления, предопределяющие переход двухвалентного железа силикатов в трехвалентное железо ферритов.

Известно, что порядок кристаллизации минералов из силикатных расплавов зависит от окислительно-восстановительных условий, определяемых по появлению (или наличию) в природных системах определенных буферных минеральных парагенетических ассоциаций. В частности, есть данные [Петрография, 1976], свидетельствующие о том, что порядок кристаллизации минералов с понижением температуры отвечает следующей последовательности: 1) в сильно восстановительной обстановке (вюстит-магнетитовый буфер): плагиоклаз — пироксен — рудный минерал; 2) в умеренно-восстановительной обстановке (фаялит-кварц-магнетитовый буфер): пироксен — плагиоклаз — рудный минерал; 3) в окислительной обстановке (магнетит-гематитовый буфер): рудный минерал — пироксен — плагиоклаз.

Учитывая приведенные выше закономерности и принимая во внимание данные по термической диссоциации соединений, поз-

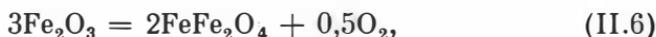
воляющие не только предсказывать характер диссоциации соединений, но и рассчитывать с удовлетворительной точностью состав газовой фазы над химическими соединениями, представляется важным провести количественную оценку окислительно-восстановительной обстановки в расплавах различной степени основности путем расчета величины P_{O_2} . Для этого воспользуемся уравнением Вант-Гоффа

$$\lg K_T = \lg K_{298} + \frac{\Delta H^0}{2,303R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right), \quad (\text{II.1})$$

которое приведем к виду *

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

В первом приближении величина P_{O_2} , равновесного с силикатными расплавами, может быть оценена путем расчета по реакциям, списывающим равновесия гематит — магнетит, магнетит — кварц — фаялит, магнетит — вюстит и вюстит — самородное железо **. Вслед за И. С. Куликовым [1969] проведем упрощенный вариант расчета, обычно применяемый в литературе по металлургии, в котором вюстит заменяется закисью железа:



$$\lg P_{O_2} = 14,24 - \frac{24740}{T}, \quad (\text{II.7})$$



$$\lg P_{O_2} = 11,91 - \frac{27690}{T}, \quad (\text{II.9})$$



$$\lg P_{O_2} = 14,3 - \frac{33426}{T}, \quad (\text{II.11})$$



$$\lg P_{O_2} = 7,78 - \frac{27912}{T}. \quad (\text{II.13})$$

* Величины ΔG^0 и ΔH^0 (ккал/моль), а также константы равновесия реакций при 298 К (25°C) рассчитывались по уравнениям:

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \Sigma \Delta G^0_{\text{продуктов реакции}} - \Sigma \Delta G^0_{\text{реагирующих в-в}} \quad (\text{II.3})$$

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \Sigma \Delta H^0_{\text{продуктов реакции}} - \Sigma \Delta H^0_{\text{реагирующих в-в}} \quad (\text{II.4})$$

$$\Delta G^0_{298} = -1,3643 \lg K_{298} \quad (\text{II.5})$$

** Здесь и далее термодинамические константы реагирующих веществ и продуктов реакций заимствованы преимущественно из работ М. Х. Карапетьянца и М. Л. Карапетьянц [1968], И. К. Карпова и др. [1968], Г. Б. Наумова и др. [1971].

По И. С. Куликову [1969], для реакций (II.6) и (II.10) уравнения зависимости P_{O_2} от температуры соответственно имеют вид

$$\lg P_{O_2} = 14,7 - \frac{26090}{T}, \quad (II.14)$$

$$\lg P_{O_2} = 13,08 - \frac{32650}{T}. \quad (II.15)$$

Анализируя диаграмму $\lg P_{O_2} - T^{\circ}C$ (см. рис. II.1), нетрудно убедиться, что, во-первых, выведенные уравнения позволяют рассчитывать величину P_{O_2} в широком интервале температур, принимая во внимание устойчивость минералов железа. При этом, как мы видим, результаты вычислений по уравнениям (II.7) и (II.11) и по уравнениям И. С. Куликова (II.14 и II.15) отличаются незначительно, что убеждает в реальности величин P_{O_2} , рассчитанных по уравнению Вант-Гоффа даже с учетом принятых нами допущений. Во-вторых, зная характер распределения минералов железа в изверженных горных породах, представляется возможным рассчитать величину P_{O_2} силикатного расплава различной основности. И в-третьих, диаграмма свидетельствует о том, что при прочих равных условиях поле устойчивости магнетита заключено в плоскости, ограниченной линиями (II.7) и (II.11). При повышении P_{O_2} при фиксированной температуре следует ожидать окисления магнетита до гематита, в то время как снижение P_{O_2}

будет способствовать переходу магнетита в вюстит и далее в самородное железо.

Таким образом, выведенные уравнения и составленная на их основе диаграмма (рис. II.1) непротиворечиво свидетельствуют о том, что появление ферритов железа так же, как и гематита,

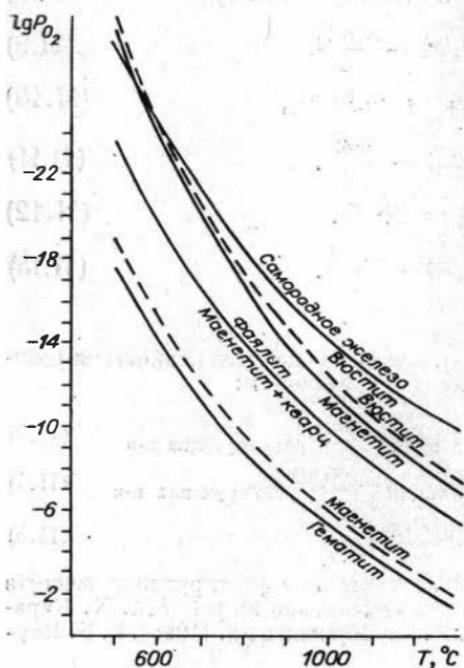
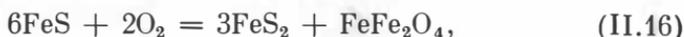


Рис. II.1. Диаграмма $P_{O_2} - T, ^{\circ}C$ расположения линий равновесия гематит — магнетит (II.7), магнетит + кварц — фаялит (II.9), магнетит — вюстит (II.11) и самородное железо — вюстит (II.12). Штрихом для сравнения нанесены линии равновесия гематит — магнетит (II.14) и магнетит — вюстит (II.15), рассчитанные по уравнению И. С. Куликова [1969].

фаялита, вюстита и самородного железа четко коррелируется и определяется величиной P_{O_2} исходного силикатного расплава.

Решая обратную задачу, представляется возможным определить величину P_{O_2} , равновесную с базальтовым и гранитным расплавами — наиболее широко распространенными в природе силикатными жидкостями. Для этого воспользуемся данными, приведенными в одной из ранних работ автора [Павлов, 1979]. В ней, помимо расчета величин P_{O_2} , равновесных с силикатными расплавами, путем расчета P_{O_2} по реакциям, описывающим равновесия гематит—магнетит, магнетит—кварц — фаялит и магнетит — вюстит, сделана оценка величины P_{O_2} системы с учетом равновесия пирротин — пирит — магнетит и устойчивости сульфидной серы в силикатных расплавах основного состава:



$$\lg P_{O_2} = 12,57 - \frac{27255}{T}, \quad (II.17)$$



$$\lg P_{O_2} = 9,78 - \frac{21710}{T}. \quad (II.19)$$

Исходя из полученных уравнений, было показано, что при 1100°C величина P_{O_2} перехода сульфидной серы в сульфатную должна превышать величину $10^{-6,9} - 10^{-6,03}$ атм. Вероятно, полученные числовые характеристики достаточно полно отражают граничное P_{O_2} базальтовых расплавов, содержащих сульфидную серу. Поэтому P_{O_2} при 1100°C в равновесии с базальтовым расплавом, содержащим сульфидную серу, не должно превышать 10^{-6} атм.

В свою очередь, учитывая термическую диссоциацию соединений по уравнениям (II.7) (II.9) и (II.11) для 1100°C , были найдены равновесные с силикатной жидкостью величины P_{O_2} , соответственно равные $10^{-3,78}$, $10^{-8,26}$ и $10^{-10,04}$ атм. Анализ числовых характеристик P_{O_2} , полученных при расчетах, показал, что наиболее вероятными P_{O_2} , равновесными с базальтовыми расплавами, следует признать величины, рассчитанные по уравнениям (II.17) и (II.9) при 1100°C , соответственно равные $10^{-7,28}$ и $10^{-8,26}$ атм. Эти величины, полученные расчетным способом, совпадают с расчетными и экспериментальными данными Хилда [Heald e. a., 1963], Фудали [Fudali, 1965], Финлейсона и др. [Finlayson e. a., 1968], Л. Л. Перчука [1973], О. Л. Кускова, Н. И. Хитарова [1974] и др. При этом величины P_{O_2} , полученные по уравнению (II.11), вероятнее всего должны характеризовать нижние граничные условия по P_{O_2} базальтовых расплавов, хотя не исключено (находки самородного железа в траппах Сибирской платформы подтверждают это), что в исключительных случаях

оценка величин P_{O_2} базальтовых расплавов может проводиться и по уравнению (II.13).

В свою очередь, уравнение (II.7) скорее всего позволяет оценивать P_{O_2} , характеризующее верхние граничные условия в силикатных расплавах, по составу близких к гранитным. Вполне вероятно, что для гранитных расплавов величины P_{O_2} , рассчитанные по уравнению (II.9), следует считать максимально низкими. Принимая эти допущения и усреднив уравнения (II.17) и (II.9) для базальтовых расплавов и (II.7) и (II.9) для гранитных расплавов, получаем следующие уравнения:

$$\lg P_{O_2} = 12,24 - \frac{27472}{T}, \quad (II.20)$$

$$\lg P_{O_2} = 13,07 - \frac{26215}{T}. \quad (II.21)$$

Уравнение II.20 может быть использовано для расчета средних значений P_{O_2} , равновесных с базальтовым расплавом, тогда как уравнение (II.21) — для P_{O_2} , равновесных с гранитным расплавом. В частности, при 1100°C величины P_{O_2} , рассчитанные по данным уравнениям, будут соответственно равны $10^{-7,77}$ и $10^{-6,02}$ атм.

Следует напомнить, что при расчете фугитивности кислорода соответствующей буферной смеси фаялит — кварц — магнетит в физико-химической петрологии обычно используют уравнение Эгстера и Ванса [Eugster, Wones, 1962]:

$$\lg P_{O_2} = -\frac{27300}{T} + 10,30 + \frac{0,092(p-1)}{T}. \quad (II.22)$$

В целом же, как это следует из приведенного расчетного материала и общих закономерностей термической диссоциации соединений и в связи с постоянством состава природных магм, очевиден факт постоянства P_{O_2} , равновесного с природными силикатными расплавами. В связи с тем, что величина P_{O_2} природных силикатных расплавов достаточно жестко буферруется степенью термической диссоциации входящих в состав исходных магм химических соединений (силикатов, окислов, ферритов и др.) и буферная емкость системы достаточно велика, при оценке физико-химических процессов, протекающих в магматических очагах, это свойство расплавов должно учитываться в первую очередь. В свете вышеизложенного следует иметь в виду, что физико-химические превращения в силикатных расплавах, в том числе и их ферритизация, вероятнее всего должны протекать и достаточно жестко контролироваться определенными величинами P_{O_2} исходной расплавной системы, зависящими от химических компонентов магмы.

Вторым важным фактором, влияющим на поведение элементов в окисных, ферритных и силикатных расплавах, является их основность, определяемая концентрацией или активностью свобод-

ных ионов кислорода O^{2-} , не входящих в кислородные и кремнекислородные комплексы [Есин, Гельд, 1966; Павлов, 1976; и др.]. Поэтому расчет концентрации свободных ионов кислорода в различных по составу расплавах позволяет получить важную дополнительную информацию о кислотно-основном взаимодействии компонентов в расплавах, генерирующих рудные (окисные, ферритные) магмы.

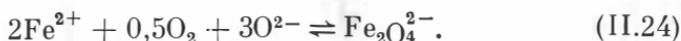
Ранее [Павлов, 1976] был рассмотрен ряд равновесных соотношений в силикатных расплавах в зависимости от концентрации кислородных ионов в расплаве. Оказалось, что если кислотность—щелочность в водных электролитах определяется активностью «свободных» ионов водорода или гидроксила (pH , pOH), не связанных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

Как известно [Тоор, Samis, 1962; Foster, 1972], активность ионов кислорода в расплаве зависит от атомарного и молекулярного кислорода, физически растворенного в расплаве. Равновесие между этими формами описывается реакцией

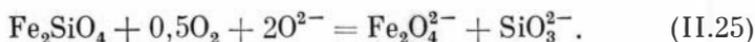


где O^0 — ион мостикового кислорода, O^- — ион немостикового кислорода, O^{2-} — ион «свободного» кислорода.

Экспериментально [Foster, 1972] доказывается, что наибольший вклад в величину суммарной активности ионов кислорода в силикатных расплавах вносится ионом свободного кислорода. Не являются исключениями из правил и окисные расплавы, содержащие железо. Поэтому в общем виде равновесные соотношения, описывающие процессы ферритизации (переход катионов двухвалентного железа в анионные комплексы трехвалентного железа), надо оценивать с учетом реальной величины P_{O_2} и pO , что и следует из реакции



Принимая во внимание силикатную составляющую, процесс ферритизации формально следовало бы записать следующим образом:



Итак, по реакциям (II.24) и (II.25) нетрудно видеть, что повышение парциального давления кислорода, так же как и рост активности свободных ионов кислорода, являются главными факторами, предопределяющими появление в силикатном расплаве феррит-ионов за счет разложения железистых силикатов. Поэтому ниже на основании литературного материала и расчетных исследований рассмотрим физико-химические свойства окисных и силикатных расплавов, учитывая в первую очередь влияние P_{O_2} и pO на физические и химические свойства 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 относят к **катионам-модификаторам**.

Ко второй группе катионов относятся такие катионы, как Si^{4+} , Al^{3+} , P^{5+} , B^{3+} , Fe^{3+} и другие, 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-} , SiO_4^{4-} , $(\text{SiO}_{2+x}^{2-x})_y$, $(\text{AlO}_2^-)_n$, $(\text{Al}_3\text{O}_7^{5-})_p$, $(\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-})_q$, PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, BO_3^{3-} , $(\text{BO}_2^-)_n$, FeO_2^- , $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ и др. Вторую группу катионов относят к **сеткообразующим катионам**. Различное поведение [Есин, Гельд, 1966] катионов указанных групп в расплавах проявляется прежде всего в их влиянии на активность, вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение и прочие свойства расплавов.

Итак, 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 электродвижущих сил (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:



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 не только качественную, но 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^0) 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 кон-

станты, характеризующие закись железа FeO (вюстит), феррит железа FeFe_2O_4 (магнетит) и окись железа Fe_2O_3 (гематит). Для сравнения приведены удельные веса гранита и базальта — пород, в которых магнетит представлен в качестве акцессорного и породообразующего минерала. Эти константы (температура плавления и плотность) следующие:

	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$
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 граната и базальта колеблются в широких пределах в зависимости от содержания летучих в системе. А. А. Маракушевым и др. [Петрография, 1976] показано, что температура плавления гранита при давлении летучих 0,0—2,0 кбар колеблется в пределах 900—650°C, а базальта — 1200—900°C.

С учетом этих температур сделаем краткий анализ системы железо — кислород по диаграммам состояния, приведенным Ю. Д. Третьяковым [1967]. Как известно, состояние системы железо — кислород определяется тремя переменными: температурой, давлением и составом. При температурах ниже 570°C обширную площадь диаграммы занимают механические смеси α -железа и магнетита, при 570°C испытывающие эвтектоидное преобразование:



В связи с этим выше $T = 570^\circ\text{C}$ появляются три фазовых поля: α — железо + вюстит; вюстит; вюстит + магнетит. При повышении температуры помимо фазовых переходов железа происходит плавление закисной фазы (1378°C) и затем (выше 1401°C) плавление железа и появление новой двухфазной области: расплав раствора кислорода в железе + расплав окислов.

Повышение содержания кислорода в системе (свыше 27,64 вес. %) предопределяет расширение поля магнетита, которое увеличивается с повышением температуры. При 1597°C намечается конгруэнтное плавление магнетита. Область магнетит + гематит на диаграмме железо — кислород располагается правее поля магнетита, простираясь от низких температур вплоть до 1457°C, когда наблюдается диссоциация гематита на магнетит и кислород (если $P_{\text{O}_2} = 1$ атм).

Повышение общего давления в системе существенно сказывается на равновесии конденсированных фаз в некоторых областях диаграммы. Так, например, при увеличении давления до 50 атм температура распада вюстита на железо и магнетит понижается с 570 до 450°C.

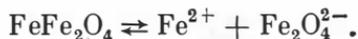
Таким образом, анализ даже такой простой системы, как железо — кислород, свидетельствует об устойчивости феррита железа в широком интервале температур и давлений и о наличии фазовых переходов, приводящих к синтезу магнетита как при снижении, так и при повышении температуры. Усложнение системы за счет повышения парциального давления кислорода и увеличения концентрации свободных ионов кислорода будет способствовать расширению поля устойчивости магнетита в связи с ростом окислительных свойств ферритообразующей системы. На данное обстоятельство ранее уже обращалось внимание. Разберем этот вопрос подробнее.

Итак, если в процессе плавления ферритов возникает гомогенный расплав, состоящий из сложных анионов и окружающих их катионов, то реакция диссоциации может быть представлена в следующем виде:

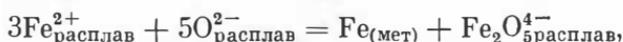
а) для ферритов щелочных металлов (например, натрия)



б) для ферритов железа



Нетрудно видеть, что в рассматриваемых нами случаях Fe_2O_3 является акцептором ионов кислорода, а окислы-модификаторы (NaO , FeO) — донорами ионов кислорода. Отсюда, считая, что именно ионы кислорода окислов-модификаторов определяют концентрацию свободных ионов кислорода и сложных феррит-ионов в расплаве, представляется возможным рассчитать максимальную концентрацию свободных ионов кислорода в ферритном расплаве, зная удельный вес феррита. В частности, исходя из удельного веса магнетита ($5,175 \text{ г/см}^3$) 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/дм^3 , что составляет 22 моль O^{2-} в 1 дм^3 расплава магнетита ($356 : 16 = 22$). Отсюда, зная, что $p\text{O} = -\lg [\text{O}^{2-}]$, определяем $p\text{O}$ магнетитового расплава ($p\text{O} = -1,3$). Однако полученную величину следует считать несколько завышенной, если судить по величине константы равновесия реакции



которая была вычислена [Есин, Гельд, 1966] для случая снижения концентрации трехвалентного железа, когда шлак приходит в равновесие с металлом:

$$K = \frac{a_{\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{O}^{2-}}^5}.$$

Она оказалась равной 0,0255 при 1600°C и 0,0395 при 1400°C . Эти значения, как указывают исследователи, в 4—5 раз меньше

значений, относящихся к границе расплав — газ. Допустив, что активности $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ и Fe^{2+} равны единице, нетрудно определить концентрацию ионов свободного кислорода в окисном расплаве, содержащем железо. При подобном допущении находим, что при 1600°C $a_{\text{O}_2^-}$ достигает $10^{0,32}$ ($p\text{O} = -0,32$), при 1400°C — $10^{0,28}$ ($p\text{O} = -0,28$) и интерполяция на 1200°C дает величину $10^{0,27}$ ($p\text{O} = -0,27$). Близкая величина $p\text{O}$ может быть также получена и при использовании константы равновесия реакции [Есин, Гельд, 1966]



рассчитанной для температур 1500 и 1600°C (соответственно K равно 0,144 и 0,134):

$$K = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{a_{\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{O}_2^-}^4}.$$

Допустив в первом приближении, что

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм и } a_{\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}} = a_{\text{Fe}^{2+}} = 1,$$

находим, что при 1500°C $p\text{O}$ ферритового расплава (железистый шлак $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) не должен превышать величины $-0,21$.

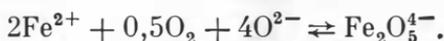
Сопоставление полученных величин $p\text{O}$ магнетитовых расплавов с $p\text{O}$ расплавов гранитоидов, найденной ранее [Павлов, 1976] для 1100°C ($p\text{O} = -0,2$), показывает близость этих величин. Более высокие значения $p\text{O}$ для гранитных расплавов получены [Павлов, 1976] при использовании данных по растворимости воды в силикатных расплавах ($t = 1000^\circ\text{C}$, $p\text{O}$ гранит = $-1,23$; $P_{\text{O}_2} = 10^{-6,25}$ атм). Хотя в настоящее время нет точных расчетных и экспериментальных данных по величине $p\text{O}$ окисных и силикатных расплавов, приведенные выше результаты расчетов позволяют утверждать, что $p\text{O}$ 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 $p\text{O}$ и P_{O_2} силикатных расплавов различной основности при 1100°C [Павлов, 1976]:

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

Анализ убеждает, что увеличение количества акцессорного магнетита в базальтоидах и в особенности в гранитоидах тесно связано прежде всего с ростом P_{O_2} и увеличением концентрации O^{2-} силикатных расплавов. В данном случае появление ферритов тесно связано с ростом P_{O_2} , равновесного с силикатным распла-

вом и увеличением щелочности расплава. Поэтому близкие величины P_{O_2} и pO как для гранитоидных расплавов, так и для расплавов ферритов позволяют предполагать идентичность условий формирования гранитных и ферритных расплавов и генетическое родство ферритных и силикатных расплавов повышенной щелочности.

Из приведенного материала следует вывод о том, что в случае возрастания P_{O_2} и щелочности базальтоидного (или более основного) силикатного расплава в результате интенсификации процессов окисления двухвалентного железа до трехвалентного следует ожидать обогащение расплава феррит-ионами. А это надо 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 [Есин, Гельд, 1966] может быть представлено в следующем виде:



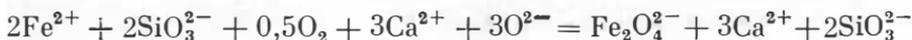
Отсюда нетрудно видеть, что основные окислы, в которых связь между Me^{2+} и O^{2-} преимущественно ионная, должны сдвигать равновесие в направлении устойчивости соединений и комплексных ионов трехвалентного железа.

Таким образом, судя по качественным реакциям, обогащение расплавов, содержащих двухвалентное железо (например, расплавы железистых силикатов), основными окислами (Na_2O , K_2O , CaO и др.) должно предопределять сдвиг равновесия вправо с появлением в системе наряду со щелочными или щелочноземельными силикатами ферритов щелочных или щелочно-кислых металлов.

Например, в случае обогащения расплавов железистых силикатов окисью кальция имеем



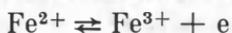
Учитывая степень ионизации соединений в расплавленном состоянии, равновесие следовало бы записать так:



или

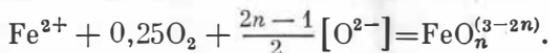


Правомерность подобного подхода дана в работе К. Карлссона [Karlsson, 1976], в которой автор, ссылаясь на результаты исследований предыдущих исследователей [Majumdar, 1975; Johnston, 1964; Paul, Douglas, 1965], показал, что на равновесие



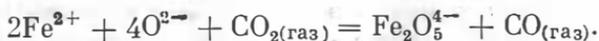
влияет не только кислотность стекла, но и характер окислительно-восстановительных равновесий. При постоянном составе стекла

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:



Расчеты константы равновесия этой реакции, проведенные К. Карлссоном [Karlsso, 1975] для щелочных фосфатных стекол (расплавов), подтвердили реальность выдвинутых ранее предположений и показали, что равновесие реакции должно быть сдвинуто вправо.

Таким образом, в зависимости от величины P_{O_2} и концентрации O^{2-} в расплаве, содержащем железо, будет различное соотношение двух- и трехвалентного железа. При этом если двухвалентное железо, присутствуя в расплаве преимущественно в форме двухзарядных катионов Fe^{2+} , будет подвергаться процессам окисления, интенсифицирующимся при росте щелочности системы, то появление трехвалентного железа предопределяет обогащение расплава феррит-ионами. В частности, ссылаясь на А. С. Хеймана и Д. Чипмана, О. А. Есин и П. В. Гельд [1966] показали, что в расплавленных шлаках, обогащенных ферритами кальция ($CaO \cdot Fe_2O_3$ или $CaFe_3O_5$), 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:



В целом же [Есин, Гельд, 1966] добавление в чисто железистые шлаки CaO или MgO приводит к заметному 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 свидетельствуют о том, что мы вправе ожидать ферритизацию силикатного расплава, содержащего ионы или соединения двухвалентного 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 ПРИ РОСТЕ ЩЕЛОЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА СИСТЕМЫ

Теоретическая проверка выявленной закономерности о возрастании окислительной способности расплавной системы при росте активности щелочей с целью обоснования причин ферритизации железосодержащих расплавов была проведена нами в одной из ранних работ [Павлов, Дымкин, 1979]. Для этих целей были рассчитаны уравнения функциональной зависимости величины P_{O_2} от температуры по реакциям, описывающим некоторые фазовые переходы в ферритообразующих системах. Основные реакции и соответствующие им уравнения приведены в табл. 1. На основании этих уравнений получен цифровой материал, позволивший нанести на диаграмму в координатах $\lg P_{O_2} - T, ^\circ\text{C}$ ряд кривых, графически отражающих характер изменения P_{O_2} при ферритизации с целью сопоставления их с кривыми, иллюстрирующими изменение P_{O_2} в базальтовых и гранитных расплавах. Правомерность подобного подхода, как нам представляется, определяется тем, что величина P_{O_2} , равновесная с силикатным расплавом, является результирующей реакцией термической диссоциации кислородных соединений, входящих в состав природных силикатных жидкостей, и в зависимости от температуры выражается постоянной величиной. Нетрудно себе представить, что буферная емкость по свободному кислороду силикатных расплавов различной основности достаточно велика. Поэтому представляется возможным и целесообразным по равновесной величине P_{O_2} реакций окисления двухвалентного железа силикатов в трехвалентное железо ферритов путем сопоставления этой величины с величинами P_{O_2} природных силикатных расплавов оценить окислительную способность ферритообразующей системы при изменении активности ее щелочного потенциала, принимая во внимание относительное постоянство P_{O_2} и большую буферную емкость по кислороду природных расплавных систем.

Результаты этих расчетов и графических построений показаны на рис. II.2. Здесь кривые, соответствующие закономерному изменению величины P_{O_2} от температуры в гранитных и базальтовых расплавах, нанесены согласно усредненным уравнениям (II.20) и (II.21).

Как и следовало ожидать, анализ реакций ферритизации железистых силикатов, соответствующих им уравнений и полученных числовых характеристик величины P_{O_2} рассматриваемых ферритообразующих систем показал, что действительно реакции окисления двухвалентного железа силикатов до трехвалентного железа ферритов в силикатных расплавах при их обогащении окислами

Влияние щелочей на величину P_{CO_2} при ферритизации железистых силикатов в расплавных системах

№ п/п	Реакция	Уравнение величины P_{O_2} как функция температуры системы	№ уравнения по первому источнику [Павлов, Дымкин, 1979]
1	$2FeO=2Fe+O_2$	$lg P_{O_2}=7,7-\frac{27910}{T}$	3
2	$6FeO+O_2=2FeFe_2O_4$	$lg P_{O_2}=13,3-\frac{33500}{T}$	4
3	$6Fe_2O_3=4FeFe_2O_4+O_2$	$lg P_{O_2}=14,24-\frac{24740}{T}$	5
4	$3Fe_2SiO_4+O_2=2FeFe_2O_4+3SiO_2$	$lg P_{O_2}=12,06-\frac{27730}{T}$	6
5	$3Fe_2SiO_4+3CaO+O_2=2FeFe_2O_4+3CaSiO_3$	$lg P_{O_2}=12,1-\frac{41710}{T}$	196
6	$Fe_2SiO_4+CaO+0,5O_2=CaFe_2O_4+SiO_2$	$lg P_{O_2}=11,1-\frac{33172}{T}$	206
7	$3Fe_2SiO_4+3Na_2O+O_2=2FeFe_2O_4+3Na_2SiO_3$	$lg P_{O_2}=12,8-\frac{63700}{T}$	216
8	$Fe_2SiO_4+2Na_2O+0,5O_2=Na_2Fe_2O_4+Na_2SiO_3$	$lg P_{O_2}=12,0-\frac{66900}{T}$	226
9	$12Fe_2SiO_4+3CaAl_2Si_2O_8+3Na_2O+4O_2=8FeFe_2O_4+6NaAlSi_3O_8+3CaO$	$lg P_{O_2}=11,92-\frac{35282}{T}$	40
10	$42Fe_2SiO_4+10CaAl_2Si_2O_8+6Na_3PO_4+Na_2O+H_2O+14O_2=28FeFe_2O_4+2SiO_2+Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+2O \times NaAlSi_3O_8$	$lg P_{O_2}=11,64-\frac{31565}{T}$	43a
11	$2TiO_2+0,5O_2=Ti_2O_3$	$lg P_{O_2}=10,42-\frac{50482}{T}$	52
12	$Ti_2O_3+0,5O_2=2TiO_2$	$lg P_{O_2}=0,54-\frac{38640}{T}$	55
13	$2FeTiO_3+0,5O_2=Fe_2O_3+2TiO_2$	$lg P_{O_2}=13,54-\frac{25396}{T}$	58
14	$2Fe_2SiO_4+TiO_2+0,5O_2=FeFe_2O_4+FeTiO_3+2SiO_2$	$lg P_{O_2}=11,70-\frac{28400}{T}$	63
15	$2Fe_2SiO_4+Na_2TiO_3+0,5O_2=FeFe_2O_4+FeTiO_3+2NaSiO_3$	$lg P_{O_2}=10,96-\frac{29596}{T}$	68
16	$2Fe_2SiO_4+TiO_2+2CaO+0,5O_2=FeFe_2O_4+FeTiO_3+2CaSiO_3$	$lg P_{O_2}=11,74-\frac{47040}{T}$	73
17	$2Fe_2SiO_4+2TiO_2+CaO+0,5O_2=FeFe_2O_4+FeTiO_3+CaTiO_3+2SiO_2$	$lg P_{O_2}=11,4-\frac{34200}{T}$	76

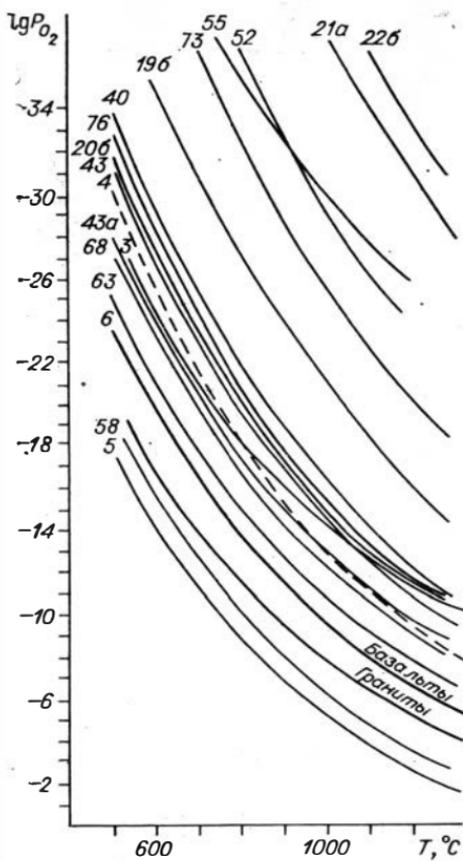


Рис. II.2. Диаграмма $P_{O_2} - T, ^\circ C$ зависимости парциального давления кислорода от химического состава системы. Отчетливо проявляется закономерность возрастания окислительных свойств расплава при его взаимодействии со щелочами, водой и рядом других соединений. Цифры на диаграмме соответствуют номерам уравнений табл. 1.

щелочных и отчасти щелочноземельных металлов должны протекать при значительно более низких величинах P_{O_2} , нежели величина P_{O_2} , задаваемая реакциями термической диссоциации кислородных соединений не только гранитных, но и базальтовых расплавов. Вполне естественно, что величина P_{O_2} природных расплавных систем, заведомо более высокая, нежели равновесная величина P_{O_2} рассматриваемых реакций ферритизации, должна в еще большей

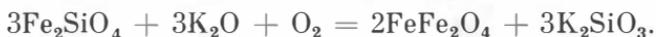
степени способствовать процессам окисления двухвалентного железа силикатов до трехвалентного железа силикатов, способствуя этим обогащению расплавов ферритной фазой.

Как и предполагалось, наиболее благоприятным для интенсификации процессов ферритизации железистых силикатов оказался фактор обогащения системы окисью кальция (см. табл. 1, реакции 5, 6, 16 и 17). Именно обогащение системы окисью кальция резко повышает окислительную способность силикатного расплава в связи с ростом концентрации свободных ионов кислорода и, как следствие этого, происходит интенсификация процесса разложения железистых силикатов с образованием магнетита и силиката железа. Примечательно, что процессы окисления двухвалентного железа силикатов с образованием железистых или кальциевых ферритов протекают при заметно более низких значениях P_{O_2} , нежели P_{O_2} силикатных расплавов основного состава. Расположение кривых P_{O_2} на рис. II.2, отвечающих реакциям взаимодействия железистых силикатов с окисью кальция, относительно кривых P_{O_2} , отвечающих гранитным и базальтовым расплавам, подтверждает положение о резком росте окислительных

свойств среды, что в первую очередь предопределяет интенсификацию процессов ферритизации силикатных расплавов, ассимилирующих породы, богатые окисью кальция. Геологические следствия, вытекающие из данной закономерности, очевидны.

Еще выше интенсивность процессов ферритизации силикатного расплава, содержащего железистые силикаты, в случае обогащения системы окислами и карбонатами щелочных металлов (см. табл. 1, реакции 7—10, 15). Об этом прежде всего свидетельствуют расчеты, проведенные при анализе реакций ферритизации расплавов железистых силикатов с образованием ферритов железа и натрия и силикатов натрия. Анализ уравнений и характер расположения кривых на рис. II.2 убедительно показывают, что при всех реально возможных температурах в случае обогащения системы окисью натрия процессы ферритизации должны протекать достаточно активно, подтверждая правомерность утверждения о высокой окислительной способности расплавов, содержащих окислы щелочных металлов.

Следует подчеркнуть, что при обогащении расплавных систем окислами и карбонатами калия их окислительная способность превышает таковую в ферритообразующих системах по сравнению с расплавами, ассимилирующими соединения натрия. Последнее может быть проиллюстрировано реакцией



Для нее

$$\begin{aligned} \lg K_T &= -10,79 + \frac{72651}{T}, \\ \lg P_{\text{O}_2} &= 10,79 - \frac{72651}{T} \dots \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

Сопоставление уравнения (II.26) с уравнением для реакции 7 (см. табл. 1) показывает, что величины P_{O_2} перехода силикатного железа в ферритное в случае обогащения расплавной системы калием значительно более низкие, что свидетельствует о высокой потенциальности ферритообразующих систем, обогащенных соединениями калия.

В целом же следует подчеркнуть, что при реализации реакций ферритизации с участием соединений калия и натрия намечаются пути возможной эволюции силикатных расплавов основного состава, приводящие к генерации щелочных силикатно-окисно-ферритных расплавов, продуктами дифференциации и кристаллизации которых могут быть, с одной стороны, изверженные горные породы кислого и щелочного ряда, а с другой — рудные тела магнетитов и рудных порфиридов и порфиритов в пределах рудных полей магматогенных железорудных месторождений.

Таким образом, интенсификация процессов ферритизации силикатных расплавов, содержащих железистые силикаты, в случае обогащения системы окислами щелочных металлов предопределяется в первую очередь усилением окислительных свойств среды

в связи с ростом концентрации свободных ионов кислорода в системе. Помимо этого, перерождению силикатных расплавов в связи с возрастанием окислительного потенциала системы должны способствовать такие факторы, как повышение активности воды, ассимиляция карбонатного материала, сульфатов щелочных и щелочноземельных элементов, а также галогенидов щелочных металлов. Разберем эти вопросы более подробно.

РОЛЬ ВОДЫ В ФЕРРИТИЗАЦИИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

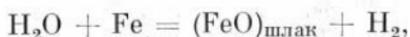
Как было показано выше, в основе процессов дифференциации железосодержащих силикатных расплавов, приводящих к обособлению рудной ферритной магмы и магмы собственно силикатной, лежат процессы ферритизации. Вполне естественно, что развитие нового направления в рудно-магматической геологии имеет принципиально важное значение для решения целого ряда вопросов, связанных с проблемами происхождения не только магматогенных магнетитовых месторождений и их генетической или парагенетической связи с определенными типами интрузивных образований исследуемых регионов, но и с решением целого ряда вопросов по дифференциации силикатных расплавов. В этом отношении при решении генетических вопросов помимо установления пространственно-временных соотношений между магматогенными магнетитовыми рудами и телами так называемых материнских интрузивных образований особое место занимают методы физико-химического моделирования процессов ферритизации в силикатных расплавах. Именно использование методов равновесной термодинамики с привлечением данных по физико-химии пирометаллургических процессов и материалов по природным месторождениям позволило установить, что процессы ферритизации в силикатных расплавах, протекающие в результате роста окислительных свойств расплавов под действием ряда причин (рост P_{O_2} , активности щелочей и т. д.), предопределяет окисление двухвалентного железа силикатов до трехвалентного железа ферритов, что и лежит в основе процесса концентрирования и обособления специфических железосодержащих (ферритных) расплавов и расплавов собственно силикатных.

В свете установленной закономерности эволюции силикатных расплавов рудогенерирующими по железу становятся те магматические системы (очаги), где железосодержащие силикатные расплавы подверглись процессам ферритизации.

Однако в общем случае термодинамический анализ рудообразующих магматических систем лишь указывает на тенденцию перерождения силикатных расплавов, в пределах очага которых обособляется рудная ферритная магма. При этом остается открытым вопрос об источнике кислорода или другого агента, окисляющего двухвалентное железо силикатов до трехвалентного железа ферритов.

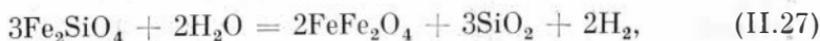
Предположение о том, что в расплавленных системах P_{O_2} возрастает при термической диссоциации кислородсодержащих соединений при росте температуры, дает лишь общее качественное представление об источнике свободного кислорода и требует поисков новых более реальных источников окислительных агентов, которые либо содержатся непосредственно в исходных силикатных расплавах, либо приобретаются магмами при ассимиляции вмещающих пород или же поступают в магмы в потоке интрателлурических флюидов. Одним из таких компонентов, достаточно широко распространенных в земной коре и особенно в ее верхней части, является вода.

Действительно окислительный характер паров воды относительно расплава шлака в пирометаллургии отмечался И. А. Новохатским еще в 1968 г. Как правило, окислительный потенциал атмосферы железистых шлаков пирометаллургами рассчитывался по равновесию [Новохатский, 1975]



из которого становится очевидным, что окисление металлического железа осуществляется преимущественно за счет восстановления водорода воды.

Именно за счет восстановления водорода воды, как нам представляется [Павлов, Дымкин, 1979], протекают процессы ферритизации силикатных расплавов при ассимиляции последними воды по реакции



для которой

$$\lg K_T = 5,37 - \frac{2230}{T}. \quad (II.28)$$

Согласно уравнению II.28 выясняется, что при равных парциальных давлениях воды и водорода равновесие реакции сдвигается вправо уже при повышении температуры системы до 143°C и выше. Отсюда нетрудно видеть, что процессы ферритизации силикатных расплавов при ассимиляции воды на магматической стадии должны протекать весьма интенсивно.

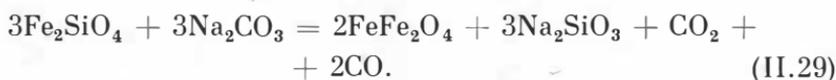
И здесь, как мы видим, в качестве окислительного агента выступают водородные ионы воды, восстанавливающиеся до свободного водорода при общем обогащении расплавленной системы свободными ионами кислорода, увеличивающими щелочной потенциал системы.

Таким образом, ассимиляция расплавом воды должна вызывать усиление процессов ферритизации железистых силикатов с обогащением системы железистыми ферритами (магнетитом), кварцем и водородом.

АССИМИЛЯЦИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД И ПРОЦЕССЫ ФЕРРИТИЗАЦИИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Как известно, множество магнетитовых месторождений тяготеет к зонам контактов интрузивных пород с карбонатными толщами. Более того, наблюдая за характером ассимиляционных процессов, протекающих при взаимодействии силикатных расплавов с карбонатными породами, многие исследователи утверждали, что особая продуктивность по железу интрузий повышенной щелочности обусловлена, прежде всего, этими ассимиляционными процессами [Усов, 1933; Лебедев, 1934; Пospelов, 1958; и др.]. В железорудных месторождениях Горной Шории силикатный расплав становится железорудогенерирующим в результате ассимиляции магмой известняков на глубине. Поэтому интрузивные породы, с которыми ассоциируют месторождения, в большинстве случаев имеют сиенитовый или, вернее, монцонитовый характер со склонностью к щелочному проявлению [Усов, 1933].

Предварительные исследования влияния карбонатного материала на процессы ферритизации железосодержащих расплавов подтвердили правомерность подобных утверждений [Павлов, Дымкин, 1979]. Как и ожидалось, при ассимиляции карбонатного материала силикатный расплав становится ферритообразующим вследствие усиления окислительного потенциала расплава не только за счет обогащения системы окислами щелочных и щелочноземельных металлов, но и в результате повышения парциального давления углекислоты. При этом разложение карбонатных минералов сопровождается выделением свободной углекислоты, а также активным ее участием в окислительно-восстановительных реакциях, лежащих в основе процессов ферритизации. Разберем этот процесс на реакции взаимодействия железистого силиката с карбонатом натрия:



Для нее имеем:

$$\lg K_T = 21,21 - \frac{16281}{T}. \quad (\text{II.30})$$

$$\lg P_{\text{CO}_2} + 2 \lg P_{\text{CO}} = 21,21 - \frac{16281}{T}. \quad (\text{II.31})$$

Итак, из реакции (II.29) и соответствующего ей уравнения константы равновесия следует, что при ассимиляции силикатным расплавом карбоната натрия следует ожидать обогащения системы ферритом железа, силикатом натрия, двуокисью и окисью углерода. Расчет по уравнению (II.30) свидетельствует о том, что равновесие реакции сдвигается вправо уже при температурах 495°C и выше.

В случае полного окисления двухвалентного железа силикатов в ферритное следует ожидать обогащение системы ферритом нат-

рия, кремнекислотой и окисью углерода. Судя по реакции



для которой

$$\lg K_T = 8,67 - \frac{10580}{T},$$

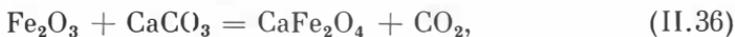
сдвиг равновесия реакции вправо достигается лишь при температурах, превышающих 947°C. И хотя равновесная температура реакции (II.32) достаточно велика, она не превышает температуры плавления базальтов (1100—1200°C) при общем низком давлении в изучаемой системе.

Следует подчеркнуть, что в природных условиях возможны случаи, когда силикатные расплавы содержат только окись железа. Поэтому при взаимодействии подобных расплавов 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 CO_2 , выделяющейся при взаимодействии карбонатов и окиси железа, должна характеризовать степень превращения карбонатов и окиси железа в соответствующий феррит. Действительно, согласно реакциям и соответствующим им уравнениям



$$\lg K_T = 8,88 - \frac{8678}{T}, \quad (\text{II.34})$$

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 8,88 - \frac{86,78}{T}, \quad (\text{II.35})$$



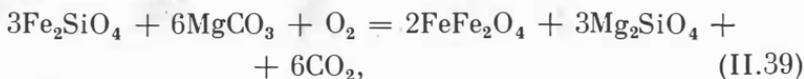
$$\lg K_T = 9,39 - \frac{6123}{T}, \quad (\text{II.37})$$

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 9,39 - \frac{6123}{T} \quad (\text{II.38})$$

нетрудно определить, что по реакции (II.33) ферритный процесс начинается при температуре выше 704°C, а по реакции (II.36) — выше 379°C. Повышение температуры должно приводить к заметному возрастанию P_{CO_2} системы и при 1200°C, судя по уравнениям (II.35) и (II.38), может достигать соответственно $10^{3,0}$ и $10^{5,24}$ атм, что свидетельствует о возможных путях формирования углекислотной атмосферы в рудообразующей системе.

В природных условиях, как известно, ассимиляции подвергаются преимущественно карбонаты магния и кальция. В связи с этим представляет определенный интерес провести анализ процессов ферритизации силикатных расплавов с учетом влияния карбонатов магния и кальция. Рассмотрим несколько вариантов взаимодействия железистых силикатов с магниевыми и кальциевыми карбонатами.

Итак, реакция



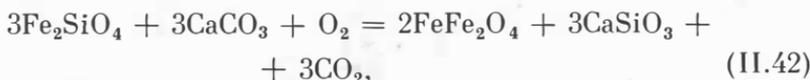
для которой

$$\lg K_T = 42,96 + \frac{5217}{T}, \quad (\text{II.40})$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = -42,96 - \frac{5217}{T} \quad (\text{II.41})$$

убеждает нас в том, что в широком интервале температур взаимодействие железистых силикатов с магниевыми карбонатами приводит к обогащению системы ферритом железа, силикатом магния и углекислотой. Расчеты по уравнению (II.41) свидетельствуют о резком увеличении окислительного потенциала ферритообразующей системы при ассимиляции силикатным расплавом карбоната магния.

Реакция



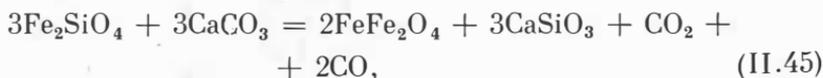
для которой

$$\lg K_T = 13,58 + \frac{13684}{T}, \quad (\text{II.43})$$

$$\lg P_{\text{O}_2} - 3 \lg P_{\text{CO}_2} = -13,58 - \frac{13684}{T} \quad (\text{II.44})$$

иллюстрирует один из вариантов взаимодействия железистых силикатов с кальциевыми карбонатами. Судя по уравнениям, как и в случае с ассимиляцией магниевых карбонатов, и при ассимиляции известняков процесс ферритизации силикатных расплавов должен протекать весьма и весьма интенсивно.

Однако, если реакции II.39 и II.42 свидетельствуют о том, что процессы ферритизации силикатных расплавов при ассимиляции карбонатов магния и кальция могут протекать при общем низком парциальном давлении кислорода, то предлагаемый ниже вариант учитывает возможность окисления силикатного железа при ферритизации за счет восстановления двуокиси углерода до окиси углерода. Здесь в роли окислительного агента выступает углекислота карбонатов, которая, активизируя процессы ферритизации силикатных расплавов, трансформируется в окись углерода CO. Например, согласно реакции

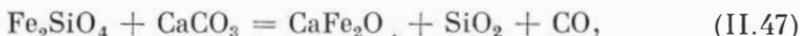


для которой уравнение константы равновесия от температуры имеет вид

$$\lg K_T = 23,01 - \frac{15980}{T}, \quad (\text{II.46})$$

окисление двухвалентного железа силикатов до трехвалентного железа ферритов при температурах 421°C и выше происходит за счет разложения кальциевого карбоната и восстановления CO₂ до CO (т. е. наблюдается восстановление C⁴⁺ до C²⁺).

Примечательно, что по реакции



иллюстрирующей процесс ферритизации железистых силикатов с обогащением системы ферритом кальция и свободной кремнекислотой, при окислительно-восстановительных реакциях резко возрастает и парциальное давление окиси углерода. Согласно уравнениям

$$\lg K_T = 7,67 - \frac{7588}{T}, \quad (\text{II.48})$$

$$\lg P_{\text{CO}} = 7,67 - \frac{7588}{T}, \quad (\text{II.49})$$

рассчитанным для реакции II.47, равновесие в реакции сдвигается при температуре выше 717°C, а при 1200°C величина P_{CO} уже достигает 10^{2,51} атм, свидетельствуя о возможной реализации данного варианта в природных условиях при температурах магматического процесса.

Таким образом, приведенные реакции и расчетные исследования по соответствующим им уравнениям подтверждают теоретические предположения о том, что процессы ферритизации силикатных расплавов, содержащих двухвалентное железо, при ассимиляции карбонатного материала должны протекать с высокой степенью интенсивности. И чем выше температура процесса, тем интенсивнее идет разложение, синтез соответствующего феррита и тем выше P_{CO₂}. Наряду с этим, естественно, должна заметно возрастать щелочность силикатного расплава вследствие его обогащения катионами натрия, калия, кальция и магния и свободными ионами кислорода.

К специфическим особенностям процесса ассимиляции карбонатов силикатными расплавами следует относить интенсивное термическое разложение карбонатов магния и кальция при температурах магматического процесса, активизирующее усвоение карбонатного материала силикатным расплавом и способствующее появлению свободного пространства, необходимого для внедрения силикатных и ферритных расплавов наряду с повышением парциального давления углекислоты в ферритообразующей системе. Действительно, согласно справочным руководствам, разложение MgCO₃ на MgO и CO₂ активизируется при температурах, превышающих 350°C, а CaCO₃ на CaO и CO₂ — при температурах 825°C и выше. Расчетные исследования подтверждают эти величины. Для реакции



уравнение константы равновесия выглядит следующим образом:

$$\lg K_T = 9,2 - \frac{5273}{T}, \quad (\text{II.51})$$

а для реакции



$$\lg K_T = 8,56 - \frac{9342}{T}. \quad (\text{II.53})$$

Расчеты по уравнениям (II.51) и (II.53) показывают, что активное разложение магнезиевого карбоната начинается при 300°C, а кальциевого карбоната — при 818°C.

Легко видеть, что железосодержащие силикатные расплавы, контактируя с карбонатами и ассимилируя их, обуславливают, прежде всего, их термическую диссоциацию с обогащением системы CO_2 и окислами щелочноземельных металлов. И, как следствие ассимиляции и термической диссоциации карбонатов, следует ожидать активизацию процессов ферритизации, учитывая повышение щелочного потенциала системы и окислительные свойства углекислоты. В упрощенном варианте реакция процесса представляется в следующем виде:



для которой

$$\lg K_T = -2,43 + \frac{1919}{T}. \quad (\text{II.55})$$

При равных парциальных давлениях углекислоты и окиси углерода появление ферритной фазы следует ожидать при температурах, не превышающих 516,7°C. Повышение парциального давления углекислоты должно заметно повышать равновесную температуру реакции, указывая на возможность появления ферритов железа и при более высоких температурах. В целом же следует подчеркнуть, что полученные равновесные температуры процесса в первом приближении соответствуют нижнему температурному пределу образования магнетитовых руд многих железорудных месторождений Сибири.

С целью проверки правомерности полученных выводов была решена задача по физико-химическому взаимодействию Na_2CO_3 и Fe_2SiO_4 на ЭВМ с использованием программного комплекса «Селектор БЭСМ-6», созданного И. К. Карповым и Л. А. Казьминым [1980]. Изучение данной физико-химической модели в интервале температур 300—1000°C при $P = 1$ бар и соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{SiO}_4$, равном единице, подтвердило справедливость выводов, полученных путем расчета констант равновесия реакций, описывающих простейшие и качественные варианты процесса ферритизации. Прежде всего, подтвердилось главное положение — система действительно становится ферритообразующей, если железистые силикаты будут взаимодействовать с карбонатами щелочных металлов. Так, например, как и ожидалось, из

решения следует, что при $T = 900^\circ\text{C}$ среди твердых фаз в изучаемой системе должны образовываться такие фазы, как FeO (0,83), FeFe_2O_4 (0,056), Fe_2SiO_4 (0,5) и Na_2SiO_3 (1,0)* при полном отсутствии Fe , Fe_2O_3 , FeCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2O , C и SiO_2 . В свою очередь, парциальные давления газов, равновесных с твердыми фазами, характеризуются следующими величинами: $P_{\text{Fe}(\text{CO})_5} = 10^{-30,49}$ атм; $P_{\text{CO}} = 10^{-1,36}$ атм; $P_{\text{CO}_2} = 10^{-0,02}$ атм и $P_{\text{O}_2} = 10^{-13,39}$ атм.

Таким образом, и физико-химическое моделирование системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Fe}_2\text{SiO}_4$ на ЭВМ подтверждает справедливость утверждения об обязательном появлении ферритной фазы в связи с ростом щелочности системы, усиливающей окислительные свойства расплава. При этом рассчитанная для 900°C равновесная величина P_{O_2} изучаемой системы, равная $10^{-13,39}$ атм, на два порядка ниже величины P_{O_2} , равновесной с базальтовым расплавом ($10^{-11,18}$ атм) при этой же температуре, что само по себе указывает на возможность интенсификации окислительных процессов при ассимиляции силикатными расплавами основного состава карбонатов щелочных металлов. Все это свидетельствует о правомерности утверждения, учитывающего геологический материал и расчетные исследования, что при ассимиляции карбонатов железосодержащими силикатными расплавами система становится ферритообразующей и выход ферритной фазы в природных расплавах должен значительно превышать в количественном отношении выход ферритной фазы при экспериментальном плавлении в закрытой системе смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$.

В заключение хотелось бы провести сравнительный анализ условий образования магматогенных магнетитовых месторождений, формирующихся в процессе ассимиляции силикатным расплавом карбонатного материала, с условиями образования карбонатитовых массивов, как правило, насыщенных ферритной фазой, и наметить некоторые общие пути их происхождения.

По способу образования как карбонатиты, так и магнетитовые месторождения с комплексом сопровождающих их пород разделяют на магматические и метасоматические. К магматическим карбонатитам, как правило, относятся такие, которые наблюдаются либо в виде лав, либо в виде интрузивных тел. Главными растворителями силикатного вещества считаются такие агрессивные соединения, как Na_2CO_3 и K_2CO_3 [Чернышева, 1981], которые способны в рассматриваемом выше ферритообразующем процессе активно реагировать с любыми силикатными породами. Возникающая, как полагают, на больших глубинах карбонатитовая магма обогащена летучими компонентами (H_2 , CO , CH_4 , H_2O , CO_2 , H_2S , SO_2 , HF и др.), что должно предопределять после кристаллизации расплава интенсивность метасоматических процессов, связанных с карбонатитообразованием. Карбонатитовый процесс, как это следует из обзора Е. А. Чернышевой [1981], протекает в

* В скобках приведены мольные количества вещества в фазах.

интервале температур 730—200°C. При этом к наиболее высокотемпературным относят кальцитовые карбонаты, сложенные преимущественно кальцитом, флогопитом, пироксеном или оливином, магнетитом и апатитом. Сопоставляя температуры кристаллизации карбонатов высокотемпературной стадии и их минеральный состав с температурами образования и миперальным составом рудных тел так называемых скарново-магнетитовых месторождений, сформированных в контактовых зонах интрузивов с карбонатными породами, нетрудно заметить их практически полное тождество. Поэтому в свете вышеизложенного нельзя исключить возможность формирования и ранних кальциевых карбонатов и так называемых скарново-магнетитовых месторождений в близких по физико-химическим параметрам условиях. Характерно, что и в том и в другом случае ведущим и основоопределяющим следует считать процесс взаимодействия силикатных расплавов (или пород) основного состава с карбонатным веществом флюидов или вмещающих пород. В обоих случаях обогащение системы ферритной фазы происходит за счет процессов ферритизации силикатного расплава или субстрата при насыщении системы карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов.

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 (магнезиоферит). В связи с этим возникает предположение о том, что дальнейшее развитие процессов должно приводить 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.

1. Взаимодействие железистых силикатов с ферритами натрия:



$$\lg K_T = -0,24 + \frac{3856}{T}. \quad (\text{II.57})$$

Анализ уравнения (II.57) показывает, что практически при любых температурах появление в системе щелочных ферритов должно неизбежно приводить к разложению железистых силикатов с образованием магнетита и силиката натрия. Нетрудно усмотреть в продуктах этой реакции экспериментальный аналог рудных порфиров.

2. Взаимодействие железистых силикатов с ферритом кальция:



$$\lg K_T = -0,15 + \frac{1401}{T}. \quad (\text{II.59})$$

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

3. Взаимодействие магниевых силикатов с ферритом натрия:



$$\lg K_T = -0,69 + \frac{4250}{T}. \quad (\text{II.61})$$

Из уравнения II.61 следует, что в широком интервале температур силикат магния должен разлагаться, отдавая ферриту магний. Возникает устойчивая ассоциация магнезиоферрит + силикат натрия.

4. Взаимодействие магнезиального силиката с ферритом кальция:



$$\lg K_T = -2,56 - \frac{660}{T}. \quad (\text{II.63})$$

Как следует из уравнения II.63, более устойчивой оказывается ассоциация клиноэнстатит + феррит кальция. Образование магнезиоферрита не происходит:



$$\lg K_T = -2,63 + \frac{830}{T}. \quad (\text{II.65})$$

И в этом случае ассоциация клиноэнстатит + феррит кальция более устойчива, нежели ассоциация магнезиоферрит + диопсид.

Таким образом, судя по реакциям (II.60), (II.62) и (II.64), 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 вышеизложенному, обратим внимание на следующие закономерности.

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

2. Возрастанию окислительных свойств системы способствуют и 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.

МАГМАТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА МАГНЕТИТ-СЕРПЕНТИН-КАЛЬЦИТОВОГО ПАРАГЕНЕЗИСА

Магматическая природа магнетит-серпентин-кальцитовых даек в кимберлитах, описанных Д. Н. Робинсоном [Robinson, 1957], не вызывает сомнения. Подобные образования достаточно широко известны в районах развития карбонатитовых массивов. Отвечающие составу магнетит-серпентин-кальцитовых даек железные руды присутствуют на ряде железорудных месторождений. Особенно широкое развитие магнетит-серпентин-кальцитовые, магнетит-серпентиновые и магнетит-кальцитовые руды получили на Тейском железорудном месторождении в Кузнецком Алатау. При образовании пород и руд, в состав которых входят магнетит, серпентин и кальцит, на процессы ферритизации на магматической стадии не могли не влиять ассимиляционные процессы, поэтому представляется важным проанализировать различные варианты перерождения силикатных расплавов под влиянием воды, щелочей, карбонатов и углекислоты в различных температурных и барических условиях.

Считается, что серпентин, так же как и брусит,— характерные образования серпентинизированных пород и контактово-метаморфических ассоциаций [Головилов, 1975]. Образование этих минералов обычно связывается со взаимодействием железо-магнезиальных силикатов с водой и углекислотой при температурах, не превышающих 600°C.

Однако при наличии воды, карбонатов и щелочей, резко понижающих температуру плавления и перерождения силикатного субстрата, представляется возможным построение моделей, в которых кристаллизация серпентина совместно с магнетитом может осуществляться из низкотемпературных силикатно-ферритных расплавов. Рассмотрим ряд непротиворечивых вариантов, реализация которых в природных условиях, по нашему представлению, не встречает затруднений.

В простейшем случае образование серпентина может быть представлено реакцией:



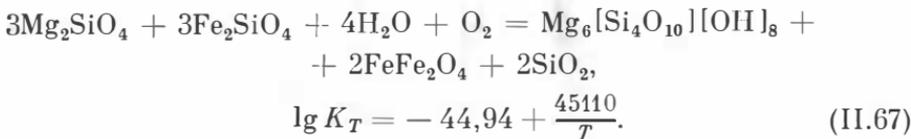
для которой

$$\lg K_T = -4,92 + \frac{9043}{T}. \quad (\text{II.66})$$

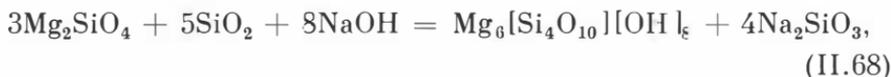
Расчеты по уравнению (II.66) показывают, что синтез серпентина при температуре 1000°C может осуществляться в случае, если $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-0,41}$ атм. Падение температуры системы до 600°C вызывает снижение $P_{\text{H}_2\text{O}}$ до $10^{-1,36}$ атм. Как мы видим, требуется невысокая концентрация воды в системе, приводящая к синтезу серпентина.

В свою очередь, для синтеза серпентин-магнетит-кварцевого парагенезиса в присутствии воды в широком интервале

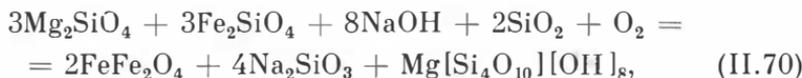
температур оказывается достаточным той величины P_{O_2} , которая задается термической диссоциацией соединений, входящих в состав силикатного расплава основного состава:



Задавая величины P_{O_2} , отвечающие буферу магнетит — гематит, легко определить, что при 1000°C равновесная величина P_{H_2O} в серпентин-ферритообразующей системе достигает $10^{4,7}$ атм, а при 700°C опускается до величины $10^{3,75}$ атм. В природных условиях трудно представить себе такое давление паров воды, но это не исключает возможности реализации условий в специфических случаях при внедрении силикатных расплавов в водосодержащие толщи. Однако существуют решения, позволяющие снизить парциальное давление воды в системе при синтезе серпентина, магнетита и щелочного силиката, если процессы ферритизации и серпентинизации протекают в условиях роста щелочного потенциала системы. В упрощенных вариантах реакции процессов и соответствующие им уравнения могут быть представлены в следующем виде:



$$\lg K_T = -5,98 + \frac{25412}{T}, \quad (II.69)$$



$$\lg K_T = -18,05 + \frac{53142}{T}, \quad (II.71)$$

$$\lg P_{O_2} = 19,05 - \frac{53142}{T}. \quad (II.72)$$

Анализ уравнения (II.72) и кривых, отвечающих величине P_{O_2} базальтовых расплавов и феррит-серпентинообразующей системы в присутствии щелочей ($NaOH = Na_2O + H_2O$) (рис. II.3) показывает, что в широком интервале температур при P_{O_2} , задаваемом базальтовым буфером, синтез серпентина, магнетита и щелочного силиката должен осуществляться достаточно интенсивно. При этом, судя по уравнениям, совершенно не обязательно снижение температуры системы ниже 600°C для обеспечения устойчивости серпентина. Как следует из уравнений II.60 и II.71, достаточно незначительных количеств окиси натрия и воды для сдвига равновесия реакций (II.68) и (II.70) вправо в широком интервале температур, в том числе и в область температур, значи-

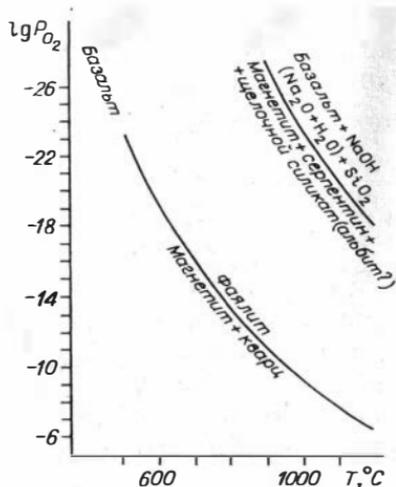


Рис. 11.3. Диаграмма $P_{O_2} - T, ^\circ C$ возрастания окислительных свойств ферритс образующей системы, обогащенной щелочью и водой. Конечный итог взаимодействия — кристаллизация магнетита и серпентина из газодонасыщенного расплава

тельно превышающих температуры перехода серпентина в форстерит в присутствии воды.

Переходя от констант равновесия к равновесным концентрациям компонентов в системе и учитывая величину P_{O_2} , рассчитанную по общепринятым буферам, отвечающим P_{O_2} базальтовых

расплавов, представляется возможным оценить реальные концентрации $NaO + H_2O$ в системе, необходимые для протекания реакций ферритизации и серпентинизации и получения силикатно-ферритных расплавов, при кристаллизации которых образуется серпентин-магнетитовые породы. В частности, при $800^\circ C$ при перерождении силикатного расплава основного состава система становится серпентин-ферритообразующей, если молярная концентрация $NaOH$ в системе превышает величину $10^{-2,21}$, а при $600^\circ C$ — $10^{-2,89}$ и т. д. И, наконец, рассматривая более общий вариант взаимодействия фаялита, форстерита и диоксида с карбонатом натрия в присутствии воды, при котором продуктами реакции являются магнетит, серпентин, кальцит, силикат натрия и свободная углекислота, находим, что равновесие этой реакции описывается уравнением

$$\lg K_T = -29,52 + \frac{27647}{T}, \quad (11.73)$$

из которого следует, что

$$\lg P_{O_2} = 29,52 - \frac{27647}{T}. \quad (11.74)$$

Отсюда, приравнявая парциальное давление воды и углекислоты к 1 атм, находим, что при снижении температуры до $663,4^\circ C$ и ниже в системе создаются условия, необходимые для активизации процессов ферритизации и серпентинизации, в ходе которых возможно образование низкотемпературной жидкости, кристаллизация которой приведет к формированию магнетит-серпентин-кальцитовых со щелочным силикатом пород (руд) в углекислотной атмосфере. Таким образом, обогащение системы окислами и карбонатами щелочных металлов и водой, увеличивая окислительную способность системы, не только приводит к интенсификации процессов ферритизации силикатных расплавов, но и создает та-

кой потенциал по щелочности, который предопределяет образование низкотемпературного силикатно-карбонатно-ферритного расплава. При его кристаллизации возникают магнетит-серпентиновые и магнетит-серпентин-кальцитовые породы (руды). В природных условиях к аналогам этих ассоциаций следует относить не только продукты кристаллизации низкотемпературных карбонатитовых магм, но и минеральные ассоциации рудных тел ряда железорудных месторождений.

Следует также подчеркнуть, что наличие в системе воды, углекислоты, карбонатов и силикатов щелочных металлов, концентрирующихся в послемагматическом флюиде, позволяет предложить возможные механизмы и охарактеризовать физико-химические условия образования ореола околорудных метасоматитов, представленных на железорудных месторождениях зонами альбитизации, скарнирования и частичной перегруппировкой рудного вещества, что в конечном итоге в значительной степени затушевывает первично-магматическую природу рудных скоплений.

ВЛИЯНИЕ АНГИДРИТА НА ПРОЦЕССЫ ФЕРРИТИЗАЦИИ БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ

Как было установлено при изучении талнахского рудного узла Сибирской платформы [Рябов, 1976], в пределах рудного поля месторождения встречаются гипогенные магнетит-ангидритовые руды, являющиеся продуктами взаимодействия железосодержащего силикатного расплава основного состава с ангидритсодержащими толщами вмещающих пород. Исследование в термобарокамере магнетитов из широко распространенной на Талнахе их ассоциации с гипогенным ангидритом позволило установить их нижнюю температурную границу образования, равную 470°C. Помимо этого, считается установленным [Пузанов и др., 1978] возможность существования сульфата кальция в магматическом расплаве. Поэтому, учитывая важную роль окиси кальция в ферритизации силикатных расплавов, следовало бы оценить и роль ангидрита при перерождении силикатных расплавов, тем более, что сам факт внедрения базальтового расплава в ангидритсодержащие породы с последующей ассимиляцией ангидрита ни у кого не вызывает сомнения. Для этого проанализируем ряд химических реакций, описывающих взаимодействие железистых силикатов с сульфатом кальция. Схематически один из вариантов может быть представлен реакцией

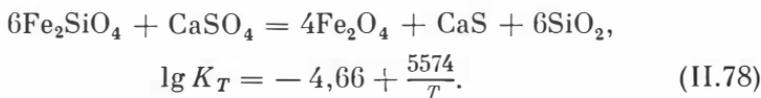


для которой

$$\lg K_T = -8,33 + \frac{9333}{T}, \quad (\text{II.76})$$

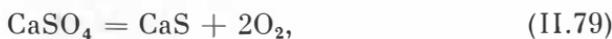
$$\lg P_{O_2} = 5,55 - \frac{6222}{T}. \quad (\text{II.77})$$

Используя уравнение (II.76), легко установить, что равновесие реакции (II.75) сдвигается вправо при температурах, не превышающих 847,4°C, приводя к синтезу ферритной фазы, сульфата железа, силиката кальция и свободной кремнекислоты. Однако, судя по уравнению (II. 77), в рассматриваемом варианте процессы ферритизации должны протекать при высоких значениях P_{O_2} , не характерных для базальтовых и даже гранитных расплавов. Вполне естественно, что реализация данного варианта в природных условиях требует, как мы видим, экстремальной обстановки. Поэтому обратимся к следующему варианту, учитывающему окисление силикатного железа до ферритного за счет восстановления части сульфатной серы до сульфидной:



Судя по уравнению (II.78), температура равновесия реакции близка к 923°C. При более высоких температурах равновесие реакции сдвигается влево. Поэтому процессы ферритизации силикатных расплавов должны протекать при температурах ниже 923°C, предопределяя формирование парагенезиса магнетит + ангидрит. Вполне естественно, что обогащение силикатных расплавов ангидритом способствует активизации процессов ферритизации через возникновение и обособление низкотемпературных ферритно-сульфатных жидкостей. Кроме того, в связи с восстановлением сульфатной серы до сульфидной создаются условия для интенсификации процессов сульфидизации силикатных расплавов [Павлов, 1979]. Не исключено, что приуроченность магнетита к контакту сульфидов с габбро-долеритами, а также совместная кристаллизация магнетита с сульфидами при наличии магнетит-ангидритовых руд с содержанием магнетита до 40—60% [Рябов, 1976] могут служить косвенным подтверждением предлагаемой модели.

Не противоречат этому и величины P_{O_2} , отвечающие равновесию сульфат кальция — сульфид кальция, которые в интервале температур 923—749°C не превышают величин P_{O_2} , отвечающих базальтовому буферу (см. рис. II.4).

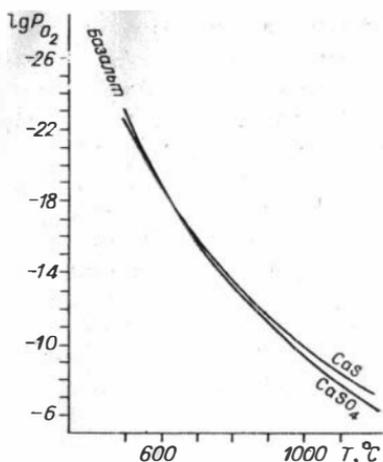


$$\lg K_T = 19,49 - \frac{49886}{T}, \quad (\text{II.80})$$

$$\lg P_{O_2} = 9,74 - \frac{24943}{T}. \quad (\text{II.81})$$

Вполне естественно, что при повышении активности сульфата кальция в системе равновесная температура ферритизации при

Рис. II.4. Диаграмма $P_{O_2} - T, ^\circ C$ системы железистый спликат — ангидрит, иллюстрирующая влияние ассимиляции ангидрита на процессы ферритизации силикатных расплавов.



формировании магнетит-ангидритового парагенезиса может опускаться ниже $749^\circ C$, приближаясь к температурам кристаллизации парагенезиса магнетит — ангидрит в рудах Талнахского рудного узла [Рябов, 1976].

Полученное решение позволяет утверждать, что при ассимиляции ангидрита базальтовым расплавом процессы ферритизации железистых силикатов должны протекать при общем низком P_{O_2} , близком к P_{O_2} базальтовых расплавов, и, судя по реакции (II.17), сопровождаться восстановлением части сульфатной серы до сульфидной с образованием легкорастворимого сульфида кальция, который как и ангидрит, резко понижает температуру плавления образующейся рудно-силикатно-сульфатной жидкости. Процесс ферритизации базальтового расплава при ассимиляции ангидрита контролируется P_{O_2} (рис. II.4). Таким образом, предположение о возможности существования магматических ангидрит-магнетитовых руд как продукта кристаллизации низкотемпературного расплава, возникающего в процессе ферритизации силикатного расплава, получает физико-химическое обоснование.

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

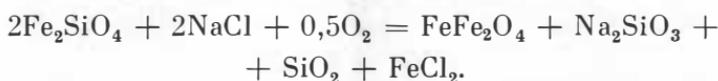
Галогениды щелочных металлов и в первую очередь галит были обнаружены и описаны В. А. Вахрушевым [1981] в галит-магнетитовых рудах Коршуновского и Нерюдинского месторождений. Примечательно, что все месторождения Ангаро-Илимской группы, приуроченные к трубкам взрыва, располагаются выше соленосного горизонта.

Поэтому, принимая во внимание существование галит-магнетитового парагенезиса и выявленную ранее закономерность о возрастании окислительных свойств системы при повышении концентрации щелочей, представляется интересным изучить с физико-химических позиций взаимодействие силикатного расплава основного состава с галогенидами щелочных металлов и оценить роль этих галогенидов в ферритизации силикатных расплавов.

Прежде чем приступить к анализу ряда схем, учитывающих взаимодействие хлорида натрия с железистыми силикатами, сле-

дует напомнить, что при расшифровке генезиса железорудных месторождений Ангаро-Илимской группы большинство исследователей прямо или косвенно учитывали влияние соленосных толщ на рудогенерацию материнских интрузий. Однако, как правило, в предлагаемых моделях учитывалась лишь возможность экстрагирования железа хлориднонатровыми водными растворами и не принималась во внимание возможность перегруппировки железа еще на магматической стадии при ассимиляции хлорида натрия силикатными расплавами. Поэтому ниже попытаемся на простых моделях описать вероятную направленность ассимиляционных процессов с учетом влияния хлоридов металлов на снижение температуры плавления не только базальтового расплава, но и расплава, уже обогащенного ферритной фазой.

Итак, схема взаимодействия железистого силиката с хлоридом натрия может быть представлена следующей реакцией:



Уравнение константы равновесия, контролирующее ферритные процессы, имеет вид

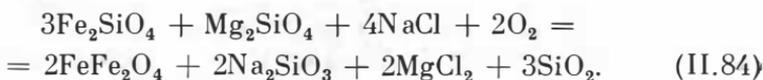
$$\lg K_T = -6,15 + \frac{7623}{T}. \quad (\text{II.82})$$

Отсюда

$$\lg P_{\text{O}_2} = 12,3 - \frac{15246}{T}. \quad (\text{II.83})$$

Анализ полученных уравнений (II.82) и (II.83) свидетельствует, что процессы ферритизации силикатных расплавов могут протекать при температурах 966°C и ниже, но при условии, что P_{O_2} системы значительно выше P_{O_2} базальтового буфера.

Более реальная картина представляется в случае взаимодействия галогенидов щелочных металлов с железо-магнезильными силикатами, приводящего к появлению в системе помимо ферритной фазы щелочного силиката свободной кремнекислоты и хлоридов магния:



Для реакции (II.84) имеем

$$\lg K_T = -22,98 + \frac{58107}{T}, \quad (\text{II.85})$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = 11,49 - \frac{29053}{T}. \quad (\text{II.86})$$

Расчеты по уравнениям (II.85) и (II.86) позволяют утверждать, что процессы ферритизации силикатных расплавов могут протекать в широком реальном интервале температур на магматической

Рис. II.5. Диаграмма $P_{O_2} - T$, °C системы железистый силикат — хлорид натрия, иллюстрирующая влияние ассимиляции хлоридов щелочных металлов на процессы ферритизации силикатных расплавов.

стадии. При этом равновесная величина P_{O_2} ферритообразующей системы, судя по уравнению (II.86), значительно ниже P_{O_2} базальтового буфера, что свидетельствует о возрастании окислительных свойств железо- и магниесодержащих силикатных расплавов, обогащенных хлоридами натрия (рис. II.5).

Если к разбираемой проблеме подходить более строго, то следовало бы проанализировать еще ряд реакций, позволяющих оценить характер распределения железа в расплавных системах между силикатной и хлоридной составляющей. Для этого рассмотрим некоторые закономерности распределения железа в системе, учитывая силу сродства железа к кремнекислоте и хлору. Итак, полагая, что хлориды щелочных металлов попадают в относительно богатые железом силикатные расплавы, разберем ряд реакций, позволяющих оценить экстракционную способность расплава галогенидов щелочных металлов в отношении к двухвалентному железу силикатов. По реакции $Fe_2SiO_4 + 4NaCl = 2FeCl_2 + Na_2SiO_3 + Na_2O$, для которой

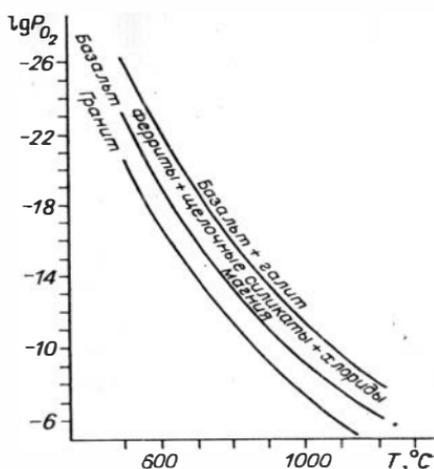
$$\lg K_T = -0,03 - \frac{24581}{T}, \quad (II.87)$$

вывод достаточно однозначен — при любых температурах равновесие сдвинуто влево, свидетельствуя о более высокой степени силы сродства двухвалентного железа к кремнекислоте, нежели к хлор-иону.

Об этом же свидетельствует анализ реакции $FeSiO_3 + 2NaCl = Na_2SiO_3 + FeCl_2$ и соответствующего ей уравнения

$$\lg K_T = 0,22 - \frac{6741}{T}. \quad (II.88)$$

Как и в предыдущем варианте, результаты расчетов свидетельствуют о том, что экстракция железа расплавами и растворами хлоридов натрия из силикатных толщ и силикатных расплавов маловероятна. Поэтому предложенный выше вариант ферритообразования, учитывающий возрастание окислительных свойств силикатных расплавов при их обогащении галогенидами щелочных металлов, представляется более правомерным. Появление ферритной фазы в расплавных системах на магматической



стадии согласно вышеразработанной схеме (см. (II.84)) позволяет утверждать, что обособление железа в ферритную фазу на магматической стадии вероятнее всего лежит в основе перераспределения и концентрирования железа, приводящего в конечном итоге к образованию магнетитовых месторождений железа. При этом не исключено, что в связи с низкой температурой плавления хлорида натрия (980°C) и его свойствами растворять в расплавленном состоянии различные соединения (силикаты, ферриты и пр.), значительно понижая температуру плавления эвтектоидных смесей, представляется возможным предположить, что процессы ферритизации силикатных расплавов в присутствии хлоридов щелочных металлов могут привести к формированию и обособлению галогенидно-ферритной низкотемпературной жидкости, внедрение и кристаллизация которой приведут к образованию рудных тел галит-магнетитового состава. И, как следствие этого, на послемагматической стадии после кристаллизации основной массы галогенидно-ферритной жидкости в эндо- и экзоконтактовом ореоле кристаллизующихся тел следует ожидать образование магнезиально-известковистых скарных парагенетических ассоциаций. Флюидонасыщенность расплава, претерпевшего ферритообразование, при избыточных количествах свободной кремнекислоты и легкорастворимых щелочных силикатов следует относить к тем благоприятным факторам, которые лежат в основе формирования магнетитовых месторождений.

Таким образом, как и в случае с карбонатными породами, ассимиляция силикатными расплавами основного состава галогенидов щелочных металлов из соленосных толщ, подстилающих вмещающие магнетитовое оруденение породы, — тот благоприятный фактор, который, активизируя процессы ферритизации силикатных расплавов, может приводить к появлению низкотемпературной ферритной или галогенидно-ферритной жидкости, последующее эволюционное развитие которой должно лежать в основе формирования магнетитовых залежей, сопровождаемых или даже не сопровождаемых ореолами измененных пород.

Для обоснования правомерности развиваемых положений обратимся к экспериментальному материалу по ферритизации силикатных расплавов при температурах, не превышающих $1200\text{—}1300^{\circ}\text{C}$.

Г л а в а III

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

С целью проверки правомерности решений, полученных при расчетно-теоретическом исследовании ферритообразующих систем, автором была проведена серия экспериментов по плавлению закиси железа, силикатов двухвалентного железа и ультрабазитов

Химический состав дунитов и входящих в их состав основных породообразующих минералов, вес. %

Окисел	Дунит	Оливин	Ромбический пироксен	Моноклинный пироксен
SiO ₂	43,56	40,40	54,00	52,00
Al ₂ O ₃	0,79	Не обн.	2,20	2,15
Fe ₂ O ₃	0,09	»	0,23	Не обн.
FeO	8,52	8,33	5,24	2,71
TiO ₂	0,10	0,01	0,05	0,02
CaO	Не обн.	Не обн.	1,88	21,02
MgO	45,55	50,08	34,54	20,47
MnO	0,07	0,04	0,07	0,08
Na ₂ O	0,01	Не обн.	0,12	0,18
K ₂ O	0,02	0,02	0,08	0,03
P ₂ O ₅	0,05	0,02	0,02	0,02
Cr ₂ O ₃	0,76	0,05	0,60	0,86
NiO	0,36	0,31	Не обн.	Не обн.
CoO	0,01	0,017	0,004	0,004
H ₂ O	0,06	0,30	0,60	0,50
П. п. п.	0,42	0,63	0,68	0,60
Σ	100,36	100,21	100,31	100,64

П р и м е ч а н и е. Химическая лаборатория ИГиГ СО АН СССР, аналитик Е. Н. Жукова.

в смеси с окислами, гидроокислами, карбонатами, галогенидами и фосфатами щелочных металлов как в открытых, так и в закрытых для кислорода воздуха системах.

Исходным для опыта материалом, содержащим двухвалентное железо, послужили дуниты с лерцолитовым парагенезисом Камчатского мыса, любезно представленные автору Л. В. Агафоновым. В табл. 2 приведены данные по химическому составу этих пород, а также по составу слагающих их минералов — оливина, ромбического пироксена (энстатита) и моноклинного пироксена (диопсида, хромдиопсида). Следует отметить, что в составе газов, законсервированных во включениях породообразующих минералов, Л. В. Агафонов обнаружил водород и метан, указывающие на восстановительный характер среды при кристаллизации дунитов Камчатского мыса.

Практически полное отсутствие в исходной породе трехвалентного железа, а значит, и ферритов железа и магния позволяет воспользоваться магнитной сепарацией продуктов реакции с целью выделения и диагностики магнитной фракции как продукта фер-

Результаты экспериментальных исследований процессов ферритизации окислов и силикатов двухвалентного железа в присутствии щелочных компонентов

№ опыта	Состав шихты и марки реагентов	Соотношение компонентов в шихте	Атмосфера	T, °C	Время выдержки, ч	FeFe ₂ O ₄ в продуктах реакций	Fe ₂ O ₃ в продуктах реакций
1	SiO ₂ (безводная, ч) + FeO(осч) + NaOH(чда)	2 : 2 : 1	Аргон	1200	2	+	—
2	SiO ₂ (безводная) + FeO(осч) + NaOH(чда)	2 : 2 : 1	Воздух	1200	2	+	—
3	Дунит + NaOH(чда)	4 : 1	Безвоздушная	1200	2	+	—
4	Дунит + CaO(чда)	4 : 1	Аргон	1400	3,5	—	+
5	Дунит + NaCl (хч)	4 : 1	»	1400	3,5	+	—
6	Дунит + КОН(чда)	4 : 1	»	1400	4	+	—
7	Дунит + NaF(чда)	4 : 1	»	1400	4	+	—
8	Дунит + KCl(хч)	4 : 1	»	1400	4	+	—
9	Дунит + Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	4 : 1	»	1400	4	+	—
10	Дунит + NaOH(чда)	4 : 1	Безвоздушная	1300	6	+	+
11	Дунит + NaOH(чда)	5 : 1	Воздух	1200	5	+	+
12	Дунит + NaOH(чда)	7 : 3	»	1280	5	—	+
13	Дунит + Na ₂ CO ₃ (безводный, хч)	4 : 1	Безвоздушная	1300	5	+	—

Примечание. Знак + указывает на наличие ферритов железа или окислов железа, а знак — на их отсутствие.

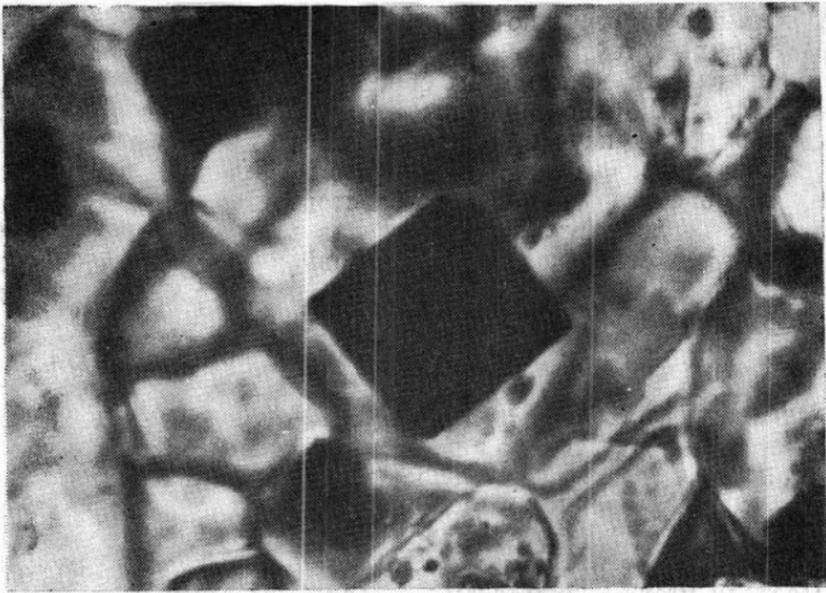


Рис. 11.6. Кристаллизация магнетита из расплава, претерпевшего стадию ферритизации. Прозрачный шлиф, 300.

ритизации силикатного расплава в присутствии указанных выше соединений щелочных металлов. Плавнение шихты производилось в тиглях из окиси алюминия, выдерживающих температуру до 1900°C (табл. 3).

Изучение продуктов кристаллизации в прозрачных и полированных шлифах (рис. 11.6) наряду с магнитной сепарацией продуктов реакций показывает, что, действительно, при обогащении силикатных железосодержащих расплавов окислами щелочных металлов, окисью кальция, а также галогенидами и фосфатами щелочных металлов в связи с возрастанием окислительных свойств системы наблюдается окисление двухвалентного железа силикатов до трехвалентного железа ферритов и окислов. Полученная при магнитной сепарации магнитная фракция по весу, как правило, соответствует тому количеству закиси железа, которое находилось в исходных материалах шихты. Такая высокая степень ферритизации силикатных расплавов в серии экспериментов связана, прежде всего, с тем, что для интенсификации процессов разложения железа и окисления силикатного железа были взяты относительно большие навески щелочного реагента, как правило, не соответствующие содержанию щелочей в реальных магматических расплавах. Тем не менее результаты экспериментальных исследований однозначно указывают на направление эволюции железосодержащих силикатных расплавов при их обогащении щелочными реагентами, подтверждая справедливость выводов,

полученных при расчетно-теоретических исследованиях феррито-образующих систем.

В заключение хотелось бы обратить внимание на результаты опытов В. Н. Шарапова с соавторами (устное сообщение), проведенных с целью изучения предельной растворимости ферритов и окислов железа в щелочном базальте и уточнения условий протекания процессов ферритизации базитовых магм при обогащении последних водой. Часть экспериментов проводилась при 1150—1300°C в высокотемпературных установках с регулируемым парциальным давлением кислорода (P_{O_2} изменялось в пределах 10^{-3} — 10^{-5} атм). Серия экспериментов, в которых количество воды в шихте достигало 4 вес. %, была поставлена в «бомбах» высокого давления при температуре до 1300°C и давлении до 1 кбар. Изучение слитков, полученных при плавлении базальтов с водой, позволило авторам показать, что с ростом содержания воды в базитовом расплаве наблюдается не только уменьшение содержания железа в стекле после закалки, но и появление дополнительных количеств магнетита как продукта ферритизации обогащенного водой базитового расплава.

Подводя итоги результатам экспериментальных исследований, подчеркнем, что получено дополнительное подтверждение справедливости выводов о неизбежности перехода силикатного железа в ферритное уже на магматической стадии, при обогащении силикатного железосодержащего расплава щелочными компонентами и водой. А это может свидетельствовать о том, что связь железоруденения с магматическими породами щелочного ряда носит не случайный, а закономерный генетический характер. В свете вышеизложенного не вызывает сомнения утверждение предыдущих исследователей [Усов, 1937; Поспелов, 1958; и др.] о важной роли ассимиляции карбонатов в проявлении магмами их рудогенерирующих способностей в отношении магматогенного магнетитового оруденения.

Г л а в а IV

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕННОСТИ ЖЕЛЕЗА ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД КАК ОДИН ИЗ ИНДИКАТОРОВ ПРОЦЕССА ФЕРРИТИЗАЦИИ И ГИБРИДИЗМА 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 определенно установлены И. Фогтом для титаномагнетитовых и сульфидных руд тяжелых металлов, а для магнетитсодержащих пород и магнетитовых руд сиенитовой фор-

магии — разными авторами. Поэтому процесс рудообразования, вернее концентрации руды, следует рассматривать как одно из проявлений дифференциации магмы в широком смысле слова. Учитывая данное обстоятельство, 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 региональной связи».

В свете изложенных представлений, а также, учитывая полученные выше результаты исследований процессов ферритизации железосодержащих силикатных расплавов, представляется важным оценить степень окисленности железа в изверженных горных породах для выявления корреляционных связей между степенью окисленности железа и содержанием щелочей в этих породах. Действительно, если рудные ферритные расплавы (магмы) являются продуктами дифференциации силикатного расплава (магмы), то соотношение содержания трех- и двухвалентного железа в изверженных горных породах может служить индикатором процессов ферритизации, которые протекали или могли протекать в этих силикатных расплавах. Подобный подход, как нам представляется, позволяет в первом приближении установить генетическую связь рудной магмы с той силикатной магмой, в которую рудная магма входила на ранней стадии магматической истории. В табл. 4 приведены данные о содержании железа и щелочей в основных типах пород [Заварицкий, 1956], в альбит-порфирах и рудных порфирах Анзасского месторождения Западного Саяна [Долгушин, 1974], а также в магнетит-сиенит-порфирах Луоссавары магматического генезиса. Анализируя приведенный в табл. 4 цифровой материал, мы убеждаемся в том, что, действительно, существует прямая корреляционная зависимость роста степени окисленности железа в породах от возрастания содержания щелочей и, прежде всего, окиси натрия. Вполне вероятно, что этот факт свидетельствует о росте окислительных свойств силикатных расплавов при обогащении последних окислами щелочных металлов и кальция, способствующих интенсификации процессов ферритизации, протекающих в силикатных расплавах. Следует подчеркнуть, что и для вулкана Лако (Северное Чили), имеющего уникальные застывшие магнетитовые лавовые потоки, характерны потоки игнимбритов риолитового состава и потоки лав андезитового состава. Для подобных пород, судя по табл. 4, величина окисленности железа равна 0,62 при общем содержании $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в пределах 9—10%. Наличие в породах и рудах избыточного против стехиометрического для магнетита количества трехвалентного железа (рудные порфиры Анзаса, магнетит-сиенит-порфир Луоссавары) может свидетельствовать о том, что в породах и рудах помимо магнетита присутствуют либо минералы, содержащие трехвалентное железо, либо ферриты щелочных и щелочноземельных металлов, либо, наконец, возможно обога-

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

Порода	Fe ₂ O ₃	FeO	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\Sigma\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}}$	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	$\Sigma\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	$\Sigma\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
Дунит	2,84	5,54	0,34	0,7	0,1	0,04	0,14	0,84
Базальт	5,38	6,37	0,45	8,95	3,11	1,52	4,63	13,58
Трахит	2,64	2,62	0,5	3,09	4,43	4,74	10,17	13,26
Андезит вообще	3,33	3,13	0,51	5,8	3,53	2,04	5,57	11,37
Рогообманковый известково-щелочной сиенит	3,21	2,92	0,52	3,87	3,37	5,43	8,80	12,67
Щелочноземельный гранит	1,98	1,67	0,54	2,19	3,48	4,23	7,71	9,9
Дацит	2,38	1,9	0,56	3,46	3,97	2,67	6,64	10,0
Слюдяной андезит	3,62	2,2	0,62	4,05	3,55	2,44	5,99	10,04
Риолит	1,45	0,88	0,62	1,2	3,38	4,46	7,84	9,04
Магнетитовая руда	69,0	31,0	0,69					
Нефелиновый сиенит (хйбинит)	2,89	1,29	0,69	1,36	9,85	6,01	15,86	17,22
Рудный порфир Авзасского месторождения	25,4	10,82	0,70	1,85	6,16	0,09	6,25	8,1
То же	20,04	7,28	0,73	2,88	6,29	0,12	6,31	9,29
Магнетит-сиенит-порфир Луосавары	21,74	7,12	0,75	0,19	7,51	0,17	7,68	7,87

П р и м е ч а н и е. Порядок расположения пород в таблице соответствует увеличению показателя степени окисленности железа в этих породах.

щение системы не только ферритами, но и окислами железа (гематитом и другими минералами).

На важность процессов окисления в ходе перерождения силикатных расплавов указывал еще в 30-х годах А. Е. Ферсман [1958], который, базируясь на химических анализах горных пород, показал, что отношение Fe_2O_3 к 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 процессами образования силикатов (алюмосиликатов) щелочных металлов и кальция. Подобное перерождение силикатных железосодержащих расплавов, по убеждению автора, приобретает особое значение не только для понимания механизма образования чисто ферритных расплавов, но и имеет большое значение для выяснения процессов эволюции силикатных расплавов, при кристаллизации которых возникают вполне определенные изверженные породы.

С целью проверки выдвигаемых положений о чрезвычайно важной роли процессов окисления и установления корреляционных связей между степенью окисленности железа изверженных горных пород с содержанием в них щелочей был построен график, учитывающий эти особенности пород. При этом помимо точек, отвечающих основным разновидностям изверженных горных пород от ультрабазитов до щелочных гранитов [Заварицкий, 1956], на график были нанесены точки, отвечающие магматическим магнетитсодержащим породам Анзасского железорудного месторождения [Долгушин, 1974], рудным спилитам Западного Саяна [Велинский, 1968], рудным порфирирам Тейского железорудного месторождения, а также магнетит-сиенит-порфирам Луоссавары.

По одной из осей отлагались величины степени окисленности железа в породах $\left(\gamma = \frac{Fe_2O_3}{\Sigma Fe_2O_3 + FeO} \right)$, а по другой — величины щелочности пород по Ф. Ю. Левинсон-Лессингу [1952] $\left(\gamma = \frac{\Sigma Na_2O + K_2O}{\Sigma CaO + MgO} \right)$. При анализе графика (рис. II.7) бросается

в глаза закономерное расположение в довольно узком линейно вытянутом интервале точек, соответствующих основным разновидностям изверженных горных пород от дунитов до щелочных гранитов. Несколько особняком располагаются лишь точки, отвечающие кератофирам и кимберлитам. В свою очередь, неравномерное расположение точек в пределах линейно вытянутой зоны графика позволяет использовать подобные графики для класси-

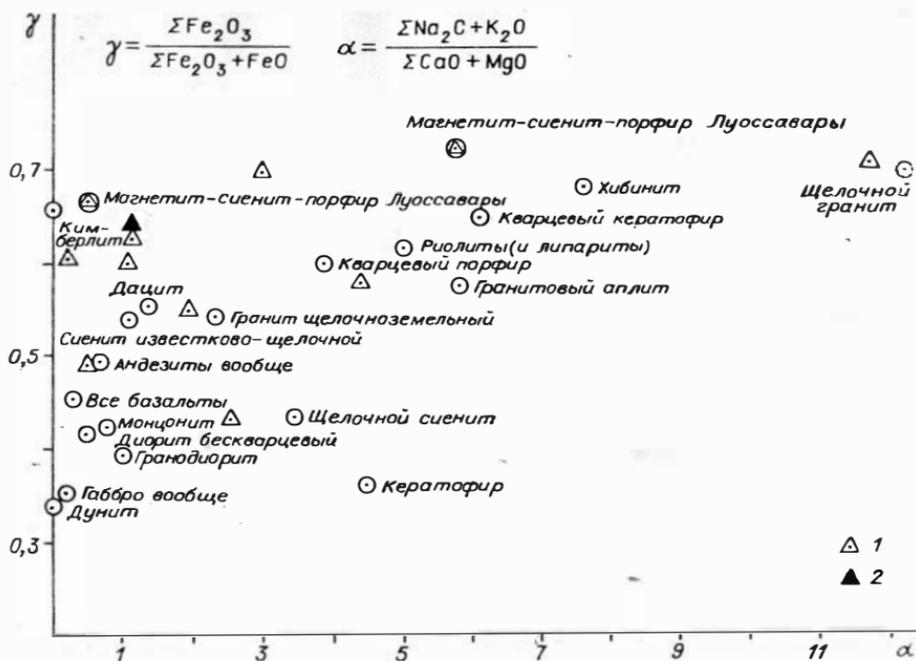


Рис. II.7. Функциональная зависимость степени окисленности железа пород от показателя их щелочности в ряду главных разновидностей изверженных горных пород. Отчетливо проявляется концентрирование точек, отвечающих магматическим магнетитсодержащим породам, на участках графика, соответствующих изверженным горным породам щелочного ряда.

1 — рудные альбитофиры и рудные спилиты; 2 — альбит-магнетитовые руды.

фикации горных пород. В целом же график достаточно наглядно иллюстрирует корреляционную связь между величиной щелочности изверженных горных пород и степенью окисленности в них железа, как бы подтверждая вывод об интенсификации процессов ферритизации силикатных расплавов при их обогащении щелочными компонентами.

Следующая закономерность, вытекающая из графических построений, — это скопление точек, отвечающих магматическим магнетитсодержащим породам, в верхней левой части графика, что соответствует средней щелочности и высокой степени окисленности железа изверженных горных пород. Примечательно, что рой точек на графике, отвечающий магматическим магнетитсодержащим породам, занимает зону между известково-щелочными сиенитами, щелочноземельными гранитами и кимберлитами. А это, в свою очередь, позволяет предполагать, что в случае обогащения базальтоидной магмы щелочными компонентами до концентраций, отвечающих сиенитам и гранитам нормального ряда, силикатное железо в результате роста окислительных свойств расплава должно перейти в ферритное, предопределяя появление магматических магнетитсодержащих пород, генетически (или па-

рагенетически) связанных с породами спенитового и гранитного ряда.

Несколько особняком на графике располагаются точки, отвечающие рудным спилитам Западного Саяна. Низкий показатель щелочности рудных спилитов при общей высокой степени окисленности железа в них позволяет предполагать преваллирующую роль воды в ходе перерождения железосодержащих силикатных расплавов, предопределившего появление альбит-магнетитового парагенезиса магматического происхождения.

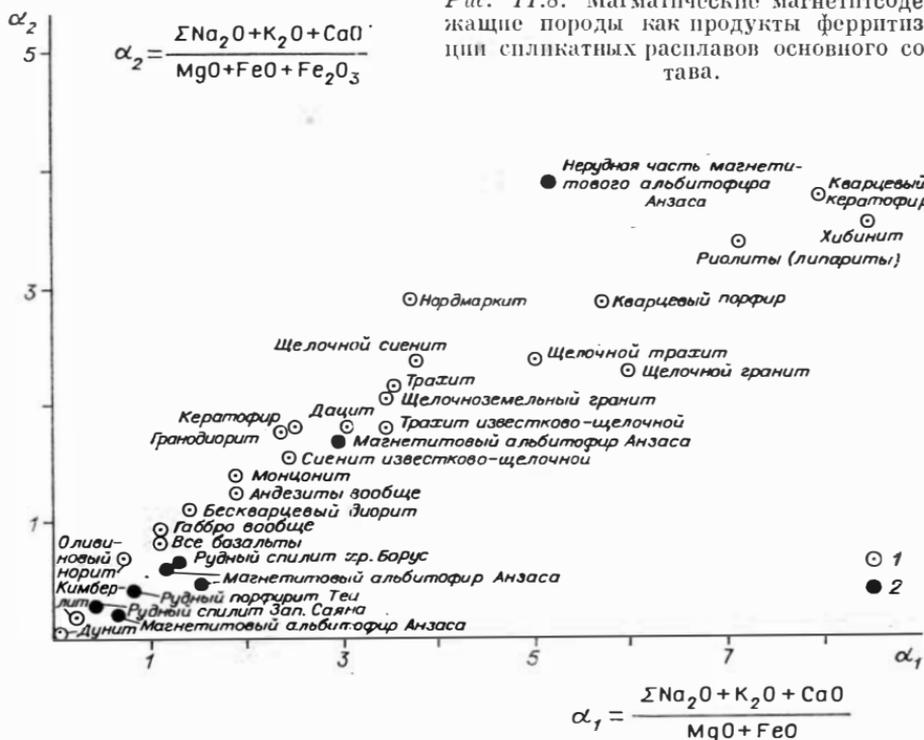
В целом же относительное рассеяние точек, отвечающих магматическим магнетитсодержащим породам, в зоне от андезитов до щелочных гранитов как бы подчеркивает широкий интервал по щелочности силикатных расплавов, в котором интенсифицируются процессы окисления двухвалентного железа силикатов до трехвалентного железа ферритов, указывая на своеобразный космополитизм ферритообразующих систем.

На рис. II.8 приведен график в координатах α_1 — α_2 , где

$$\alpha_1 = \frac{\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}}{\Sigma \text{MgO} + \text{FeO}}, \text{ а } \alpha_2 = \frac{\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}}{\Sigma \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Выбор рассчитываемых показателей α_1 и α_2 был сделан на том ос-

Рис. II.8. Магматические магнетитсодержащие породы как продукты ферритизации силикатных расплавов основного состава.



1 — основные разновидности магматических пород; 2 — магматические породы, в которых магнетит присутствует как пороодообразующий минерал.

новании, что окислы щелочных металлов и кальция, согласно проведенным выше вычислениям, непосредственным образом влияют на интенсивность процессов ферритизации силикатных расплавов, а отношение их суммы к сумме окиси магния и закиси железа в определенной степени отражает щелочность анализируемых пород. В свою очередь, учет содержания окиси железа в показателе α_2 дает возможность учесть степень окисленности железа в породах магматического генезиса.

Анализ диаграммы (см. рис. II.8) показывает, что в выбранных координатах расположение точек, отвечающих изверженным горным породам от ультрабазитов до щелочных пород, соответствует общеизвестной закономерности изменения химического состава в ряду дунит—габбро—диорит—монцонит—сиенит—гранит—нефелиновый сиенит, группируясь в узкой полосе в центральной части диаграммы, тяготея к биссектрисе прямого угла. Приме-

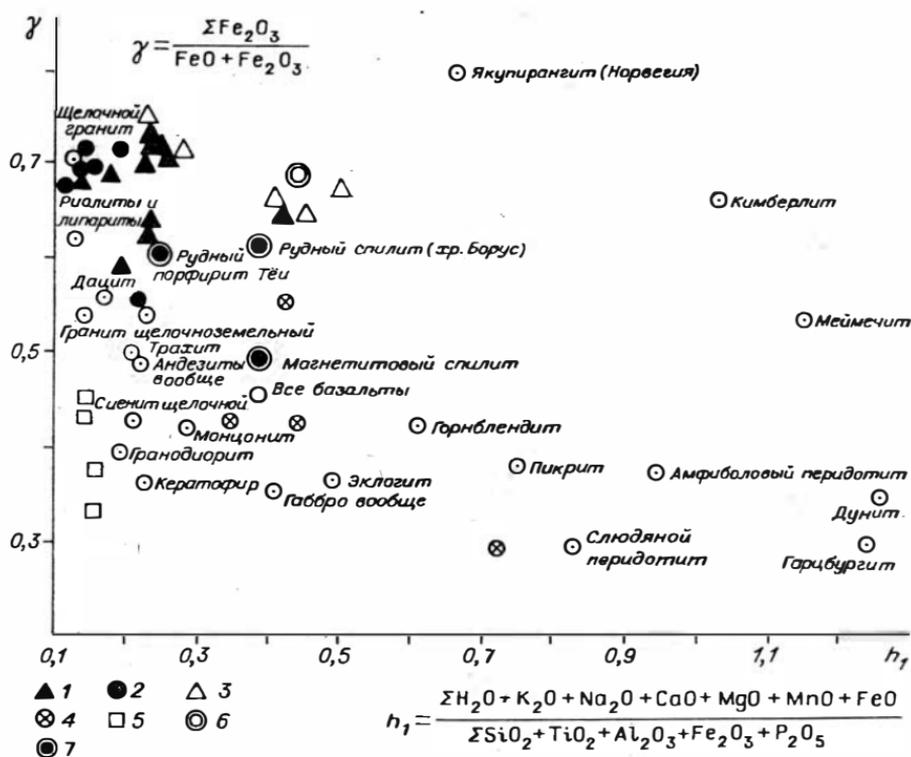


Рис. II.9. Соотношение между окисламп-модификаторами, окисламп-сеткообразователями и степенью окисленности железа в главных представителях изверженных горных пород. Черные треугольники и кружки — магматические магнетитсодержащие породы Анзасского железорудного месторождения, а также рудные спилиты хр. Борус и рудные порфиры Тейского месторождения. Светлые треугольники — магнетит-сиенит-порфировые породы Луосавары (Швеция).

1 — рудные порфиры Анзаса; 2 — магнетитовые альбитофиры Анзаса; 3 — магнетит-сиенит-порфир Луосавары; 4 — габбро Анзаса; 5 — альбит-порфиры и кварцевые альбититы Анзаса; 6 — магнетит; 7 — магнетитсодержащие породы.

чательно, что точки, отвечающие магматическим магнетитсодержащим породам, занимают определенный интервал между базитовыми и ультрабазитовыми разновидностями пород. Не исключено, что здесь сказывается генетическая связь магматических магнетитсодержащих пород с ультрабазит-базитовыми магмами. Как известно, Анзасское железорудное месторождение генетически связано со становлением крупного габбро-сиенитового комплекса.

Однако наиболее информативным, по убеждению автора, является график, отстроенный в координатах $\gamma-h_1$, где γ — степень окисленности железа в породах, а h_1 — структурный показатель, соответствующий отношению суммы окислов-модификаторов к сумме окислов-сеткообразователей в изверженных горных породах (рис. II.9; II.10). Выбор этих показателей обусловлен тем, что по соотношению форм железа можно учитывать величину P_{O_2} исходных расплавов, а соотношение окислов-модификаторов и окислов-сеткообразователей позволяет судить о характере структурной перестройки силикатных расплавов, что в совокупности дает материал, необходимый для построения моделей эволюционного развития силикатных расплавов.

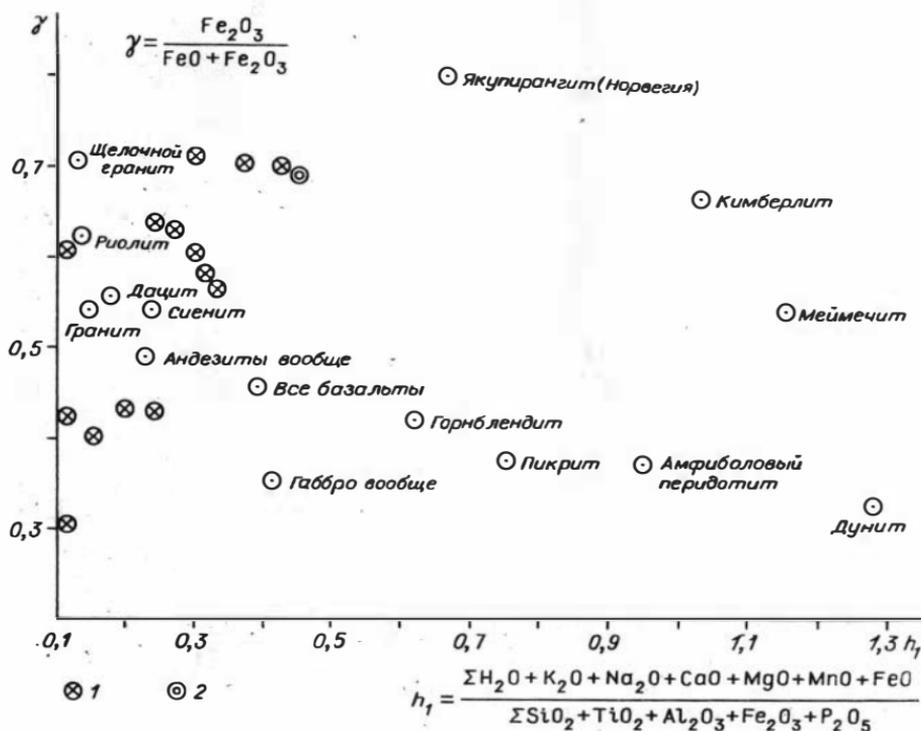


Рис. II.10. Соотношение между окислами-модификаторами, окислами-сеткообразователями и степенью окисленности железа в главных представителях изверженных горных пород, в магматических магнетитсодержащих породах и рудах Ярышкольского месторождения.

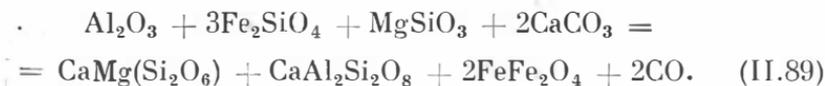
1 — рудные порфиры и порфириты, 2 — магнетит.

Анализ расположения точек на графике показывает, что намечаются как бы две линии эволюционного развития. Одна из них, отвечающая ряду дунит—перидотит—пикрит—габбро—базальт—андезит—(сиенит—гранит)—дацит—риолит—щелочной гранит, соответствует направленности эволюции силикатных расплавов при возрастании активности щелочей и окислительного потенциала системы, что в конечном итоге предопределяет повышение в расплаве концентрации окислов-сеткообразователей. Точки, отвечающие магматическим магнетитсодержащим породам, находятся выше условной кривой расположения точек изверженных горных пород, перечисленных ранее. По степени окисленности железа магматические магнетитсодержащие породы занимают интервал между известково-щелочными сиенитами и щелочными гранитами, а по соотношению окислов-модификаторов и окислов-сеткообразователей — интервал между габбро и сиенитами. Таким образом, и здесь, применительно к магнетитсодержащим породам, повышение щелочности, коррелирующееся с возрастанием окислительных свойств системы, предопределяет обогащение системы окислами-сеткообразователями, которые в магматических магнетитсодержащих породах в противовес кремнекислоте алюмосиликатных пород представлены преимущественно окислами железа.

Другая линия, отвечающая ряду дунит—меймечит—кимберлит—якупирангит, характеризует путь эволюционного развития силикатных расплавов под действием резкого повышения окислительных свойств системы, что в конечном итоге приводит к образованию изверженных горных пород, в которых магнетит является одним из основных пороодообразующих минералов. Таким образом, как в первом, так и во втором случае магнетитсодержащие породы в рядах изверженных горных пород занимают вполне определенное место, что вероятнее всего свидетельствует об их образовании в результате перерождения железосодержащих силикатных расплавов с последующей дифференциацией рудно-силикатной жидкости, внедрением и кристаллизацией рудно-силикатных и рудных магм.

В свете изложенных фактов и представлений магматические магнетитсодержащие породы и магнетититы следовало бы относить к специфическим гибридным изверженным горным породам. Характерно, что многие интрузивные тела, в пространственной связи с которыми находятся магнетитовые месторождения, несут признаки контаминированности. Они обладают неоднородностью состава, неравновесными минеральными ассоциациями, довольно резкой сменой мелкозернистых структур крупнозернистыми, обособлением 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. Особенно многочисленны ксенолиты в апикальной части плутонов и на их флангах. По составу они самые разнообразные, име-

ются 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. Примером, иллюстрирующим сопряженность процессов ферритизации и гибридизма силикатных расплавов, может служить реакция взаимодействия железо-магнезиального силикатного субстрата, содержащего окислы алюминия, с карбонатными минералами. В предлагаемой схеме наблюдается аналогия природным процессам, лежащим в основе ферритизации и гибридизма ультрабазитового расплава при ассимиляции карбонатов кальция, приводящая к формированию расслоенных базитовых магнетитсодержащих массивов. Железа, магния, алюминия и кремния, как это следует из табл. 2, для реализации схемы достаточно в исходных расплавах, а кальций и двуокись углерода заимствуются из пород рамы. Здесь, как мы видим, вследствие отсутствия щелочей при перерождении исходного силикатного расплава в конечном итоге возникают не щелочные разности пород, а породы габброидного ряда, обогащенные магнетитом. В анализируемом случае ввиду отсутствия термодинамических характеристик авгита, одного из основных породообразующих минералов пород габброидного ряда, рассматривается схема формирования парагенезиса диопсид + анортит + магнетит



Для реакции (II.89) имеем

$$\lg K_T = 14,56 - \frac{10042}{T}, \quad (\text{II.90})$$

$$\lg P_{\text{CO}} = 7,28 - \frac{5021}{T}. \quad (\text{II.91})$$

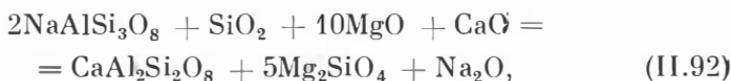
По уравнению II.90 трудно определить, что равновесная температура процесса близка к величине 416,5°C. При более высоких температурах равновесие реакции сдвигается вправо, свидетельствуя об интенсификации процессов ферритизации и гибридизма силикатных расплавов, в конечном итоге приводящих к формированию магнетитсодержащих пород основного ряда.

При анализе предлагаемой схемы обращают на себя внимание два немаловажных обстоятельства. Первое — это то, что перевод силикатного железа в ферритное происходит в результате окисления двуокиси углерода карбонатов до окиси углерода при интенсификации процессов окисления вследствие роста концентрации в расплаве окиси кальция. И второе — это возрастание парциального давления окиси углерода (см. уравнение (II.91)), повышение концентрации которого, как это будет показано ниже, должно играть важную роль на магматической и постмагматической стадиях.

В рассматриваемом плане следовало бы анализировать и образование карбонатитовых массивов, в основе формирования которых [Чернышева, 1981] лежат процессы гибридности ультраосновных и отчасти основных магм. Их образование — результат ассимиляции магмой преимущественно щелочных карбонатов, активизирующих процессы ферритизации силикатных расплавов и приводящих к появлению в составе карбонатитового минерального парагенезиса магнетита как породообразующего минерала.

В предыдущих разделах мы уже рассмотрели вопросы, связанные с увеличением щелочности расплавов как вероятной причины ферритизации силикатных расплавов и появления магм повышенной щелочности, а также магм гранитного состава с высоким содержанием свободной кремнекислоты. Вместе с тем известно большое число примеров обратного течения процессов. В первую очередь это касается щелочных и гранитных магм, которые внедрялись во вмещающие толщи, ассимилируя известняки, доломиты, мергели и другие магнезиально-известковые породы. В данном случае гибридность и перерождение щелочных и гранитных магм протекают совсем иначе, возникают не свойственные этим магмам минеральные парагенезисы, резко меняется состав и количественное соотношение породообразующих 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 можно показать на следующей реакции:



$$\lg K_T = -1,02 + \frac{5130}{T}. \quad (\text{II.93})$$

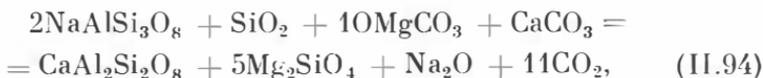
Итак, судя по уравнению II.93, при ассимиляции гранитной магмой окислов магния и кальция расплав должен обогащаться анортитовой и форстеритовой составляющей. В частности, при 1100°C константа равновесия реакции, равная $10^{2,27}$, свидетельствует о сдвиге равновесия вправо.

В природных условиях, однако, парагенезис анортита с оливином в контаминированных гранитах практически не встречается. Обычно здесь бывают представлены: основной плагиоклаз + диопсид + роговая обманка. Отсутствие оливина связано, вероятно, с его инконгруэнтным плавлением, 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 Бело-репцкое, Инское и другие месторождения. На фоне среднезернистой массы здесь видны участки более крупнозернистого строения, сложенные основным плагиоклазом, 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 до 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%, CaO до 14%.

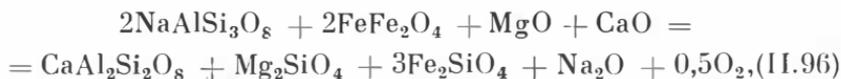
Магматическое замещение доломитов сопровождается образованием в зоне контакта гранитных интрузий магнезиальных скарпов. При этом высокие температуры вызывают термическую диссоциацию доломитов на соответствующие окислы ($\text{MgO} + \text{CaO}$) и углекислоту (CO_2), что в значительной мере способствует процессам гибридизма магм. Применительно к процессам ассимиляции гранитной магмой карбонатных минералов реакция может быть представлена в следующем виде:



$$\lg K_T = 99,86 - \frac{66040}{T}. \quad (\text{II.95})$$

Из уравнения (II.95) 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 $P_{\text{CO}_2} = 10^{4,71}$ атм), но и наглядно иллюстрирует один из возможных путей гибридизации гранитных расплавов. Отсюда следует, что в ореольных зонах гранитоидных интрузивных тел появление пород более основного состава может быть обусловлено ассимиляцией доломитизированных известняков, а также 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 — процесс разложения ферритов и обогащение расплавов железистыми силикатами на общем фоне снижения парциального давления кислорода, что может быть проиллюстрировано реакцией



$$\lg K_T = -2,17 - \frac{3222}{T}. \quad (\text{II.97})$$

Как следует из уравнения (II.97), 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 температуре 1100°C сдвиг равновесия вправо может быть обусловлен не только ростом активности окислов магния и кальция, но и снижением P_{O_2} системы и активности окиси натрия системы в целом.

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

Г л а в а V

ЯВЛЕНИЯ НЕСМЕСИМОСТИ В ФЕРРИТНО-СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Данные литературного обзора и результаты расчетно-теоретических исследований процессов ферритизации силикатных расплавов, изложенные в предыдущих разделах работы, как представляется автору, достаточно убедительно свидетельствуют о том, что именно на магматической стадии происходит перегруппировка химических элементов, приводящая к формированию магмато-генных магнетитовых месторождений. При этом вполне очевидно, что на начальных стадиях процесса ферритизации силикатных расплавов такие продукты этого процесса, как феррит-ионы и ионы двухвалентного железа, были распределены в магме достаточно равномерно. Поэтому и в настоящее время, решая генетические вопросы магмато-генного рудообразования на новом, более высоком уровне, нас волнуют вновь те же проблемы, о которых Ф. Ю. Левинсон-Лессинг еще в 1937 г. писал: «На 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 находилась в магме в более или менее рассеянном состоянии...» Ф. Ю. Левинсон-Лессинг [1952] предлагал рассматривать рудообразование (процесс концентрации руды) как проявление дифференциации магмы в широком смысле слова. Он 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 из-

верженных 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 происходило образование рудной (титаномагнетитовой, магнетитовой, сульфидной и др.) магмы, то инъекционное происхождение таких руд не должно вызывать сомнения, «... они внедрились 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 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 примеси флюида или титана, или же летучих компонентов, в частности воды, в ликвации магмы, 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 [1937], все затруднения, связанные с противоречивыми и несколько путаными представлениями о времени выделения рудных минералов из расплава.

Именно ликвацией объяснилось образование месторождений Благодати и Высокой Н. Н. Яковлевым [1905] и А. Н. Заварицким [1922]. Как считают эти исследователи, ликвация вызывалась вплавлением (ассимиляцией) известняков. По этому поводу А. Н. Заварицкий [1922] писал: «...Наиболее вероятной гипотезой является гипотеза, согласно которой руды выделились в результате реакции между известняками и силикатной магмой, причем обособление руды происходило путем особого рода ликвации» (с. 647).

Не останавливаясь на детальном обзоре литературы по этому вопросу, подчеркнем лишь, что в более поздних работах принципиально новые подходы к решению проблемы концентрирования рудных расплавов в магматическую стадию отсутствуют. И лишь по мере развития смежных дисциплин (физика, химия, физическая химия, пирометаллургические процессы, экспериментальные исследования по природным системам и др.) в публикациях, касающихся происхождения магматических рудных месторождений, стали освещаться некоторые детали кристаллизационной дифференциации или процессов ликвации рудно-силикатных расплавных систем. Примером может служить работа А. Р. Филлпотса [Phillpots, 1967], в которой автор, полагает, что смесь магнетита и апатита в отношении 2 : 1 является эвтектической, несмешивающейся со щелочными переходными магмами. Поэтому маг-

петит-апатитовая фракция должна сепарироваться как несмешивающаяся фаза из дифференцированной родоначальной магмы. Объясняя процесс ликвации, Филлпотс [1967] указывал, что смесь из магнетита, апатита и диорита, содержащая апатита до 30%, должна образовывать три несмешивающиеся жидкости в расплаве: жидкость, богатую апатитом; магнетит-апатитовый расплав; силикатный расплав.

Позднее К. И. Чепижный [1969] на основании серии опытов по плавлению силикатов объяснял явления расслоения тремя главными факторами: кристаллизационной дифференциацией, эманационными процессами (газовыделением) и диффузией, которые в дальнейшем осложнялись процессами гравитации. Не вдаваясь в дальнейший анализ разработок, касающихся дифференциации силикатных и окисно-ферритных расплавов, следует обратить внимание на то, что причины дифференциации (кристаллизационной дифференциации, ликвации, гравитационной дифференциации) правомернее всего искать в структуре этих расплавов, которая меняется в зависимости от состава расплава, его газонасыщенности, температуры и давления, вязкости и других физических и химических свойств расплава. В этом отношении большой интерес представляют расчетные и экспериментальные данные о свойствах расплавов [Есин, Гельд, 1966; Есин, 1976; и др.], теоретические и экспериментальные исследования явления ликвации в стеклах [Андреев и др., 1974], многочисленные исследования советских и зарубежных ученых, прямо или косвенно касающиеся выяснения причин и путей ликвационной дифференциации силикатных и рудно-силикатных расплавов. Ниже остановимся на обзоре этого материала применительно к той геологической задаче, которая поставлена в данной работе.

Следует напомнить, что ликвацией (или иначе жидкостным фазовым разделением, жидкостной несмешиваемостью) называется процесс разделения однородной жидкости на две и более с четкой границей раздела [Андреев и др., 1974]. Вполне естественно, что, сталкиваясь с подобным явлением, исследователи пытались сформулировать теоретические основы явлений несмешиваемости в расплавах. Предполагается, что впервые это было сделано Д. В. Грейгом [1937], который, обсуждая вопрос о причине S-образной формы кривой ликвидуса в системе $\text{BaO}-\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ высказал предположение о существовании в подликвидусной области метастабильной несмешиваемости (ликвации) и намечил возможное положение купола, внутри которого должны сосуществовать стекла двух составов.

С исчерпывающей полнотой теоретические основы явлений несмешиваемости, общие причины ликвации, теоретические представления о природе ликвации в силикатных расплавах и стеклах, а также анализ литературного материала по ликвационным явлениям был изложен Н. С. Андреевым и др. [1974]. Акцентируя внимание исключительно на химически неоднородном строении стекла, авторы считают, что ликвация стекол является одним из главных его проявлений.

Предпосылки для фазового разделения стекла на два стекла различных составов, как считают авторы, имеются в том случае, если по каким-либо физико-химическим причинам сближение, а следовательно, и повышение концентрации структурных элементов каких-либо компонентов стекла энергетически более выгодно, чем удаление их друг от друга. Это сближение структурных элементов, или химическая дифференциация компонентов, представляет собой некоторое упорядочение в размещении структурных элементов по сравнению со статически беспорядочным их размещением по всему объему стекла. Следовательно, оно ведет к уменьшению энтропии системы, которая тем больше, чем больше беспорядка в расположении структурных элементов.

Как известно, существует «борьба» тенденций к уменьшению энергии E и росту энтропии S системы. Динамическое равновесие между этими тенденциями наступает тогда, когда термодинамический потенциал системы

$$\Phi = F + pV, \quad F = E - TS$$

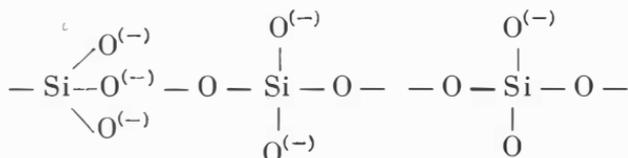
достигает минимума при заданных P и T внешней среды (F — свободная энергия Гельмгольца, V — изменение общего объема стекла при ликвации). Чем выше температура, тем интенсивнее тепловое движение, тем большую роль играет энтропийный член в приведенном уравнении. Поэтому выше некоторой температуры, называемой критической T_k , тенденция к беспорядку делает невозможной энергетически выгодную агрегацию структурных элементов, и стекло или расплав остается гомогенным однофазным раствором структурных элементов. Ниже T_k влияние энтропийного фактора ослабевает и становится возможным своеобразное упорядочение структуры стекла — фазовый распад стекла на области с разной концентрацией компонентов. Таково в общих чертах, по мнению В. Н. Филиповича [Андреев и др., 1974], качественное описание факторов, определяющих ликвацию. Таким образом, процесс образования неоднородностей в расплаве или стекле, лежащий в основе ликвационных явлений, при снижении температуры системы ниже критической, контролируется изменением (уменьшением) свободной энергии после распада исходной однофазной жидкости на две и более фазы.

Однако реальные причины ликвации в силикатных и окисно-силикатно-ферритных системах еще во многом неясны, и их решение зачастую лежит в области гипотетических предположений. Остановимся на аналитическом обзоре имеющегося материала.

Как показал О. А. Есин [1976], в настоящее время считается доказанным, что жидкие и стеклообразные силикаты содержат аналогично фосфатам набор соединений, подобный ансамблю полимеров разной степени сложности. С помощью различных методов анализа в силикатных расплавах установлено содержание набора анионов SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$, в также и более сложных, что свидетельствует о наличии в силикатных расплавах значительного числа разнообразных структур. Исходя из этого,

О. А. Есин [1976] сделал вывод о том, что расплавленные силикаты являются полианионными жидкостями, содержащими всевозможные кремнекислородные анионы, находящиеся в химическом равновесии. В схематическом оформлении этого предположения, по мнению О. А. Есина, наметились три подхода.

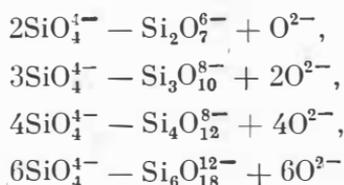
В первом из них структура строится подобно фосфатам из групп радикалов (например, концевой, срединной и полуразветвленной)



Во второй структура определяется равновесием трех форм атомов кислорода (немостикового, мостикового и «свободного» кислорода):

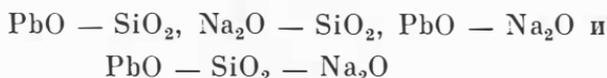


В третьем полагают, что силикатный расплав содержит, кроме катионов Me^{n+} , ионы O^{2-} и анионы $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ различного состава и строения. Эти подходы, как считает О. А. Есин, не исключают, а дополняют друг друга. Иллюстрацией этому, вероятно, может служить тот факт, что разнообразные структуры в силикатных расплавах могут быть легко получены из простых, если мы учтем наличие «свободных» ионов кислорода O^{2-} , количество которых зависит от состава. Последнее позволяет отвести свободным ионам кислорода важную роль в структурообразовании:



и т. д.

Подобный подход в дальнейшем позволил исследователям [Есин, Гельд, 1966] прийти к выводу о существовании в жидких силикатах упорядоченных атомных группировок, соответствующих формулам известных химических соединений. В частности, изучение систем



показало, что в расплавах действительно существуют упорядоченные атомные группировки, соответствующие соединениям



Об этом же свидетельствуют и результаты изучения гальванических цепей без переноса в расплавных системах. Согласно приведенным данным [Есин, Гельд, 1966], изучение зависимости ЭДС (E) гальванического элемента (при 1450—1480°C) от состава электролита (для системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 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 $\text{CaO—Ca}_2\text{SiO}_4$ атом кислорода находится в непосредственной близости либо с атомом кальция, либо с атомом кремния, т. е. в расплаве имеются симметричные Ca—O—Ca и несимметричные Ca—O—Si сочетания. С падением содержания CaO доля симметричных группировок убывает. При достижении состава Ca_2SiO_4 остаются главным образом сочетания Ca—O—Si . В данном случае отмечается наибольшее упорядочение в расположении атомов, соответствующее структуре ортосиликата.

Последующее увеличение содержания SiO_2 ведет к снижению доли группировок Ca—O—Si , пока, наконец, соотношение между ними и сочетаниями Si—O—Si , а также взаимные расположения 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. Обоим относительным максимумам порядка будут соответствовать перегибы на кривой электродвижущих сил. В противоположность системе CaO—SiO_2 в системе FeO—SiO_2 сочетания Fe—O—Si , отвечающие структуре Fe_2SiO_4 , оказываются более устойчивыми, нежели группировки Fe—O—Fe и Si—O—Si . Поэтому максимум на кривой, отвечающей составу Fe_2SiO_4 , пологий. В связи с отмеченными закономерностями, по мнению исследователей, в расплаве FeO—SiO_2 можно ожидать значительную концентрационную неупорядоченность и, как следствие этого, отсутствие на изотермах четко выраженных особых точек. Однако в целом сочетания Fe—O—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 И. В. Гельд [1966] предлагают рассматривать расплав FeO—SiO_2 главным образом как совокупность ионов Fe^{2+} и O^{2-} и различных по сложности кремнекислородных комплексов.

В системе FeO—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 упорядочения 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 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ (в расплавах $\text{Na}_2\text{O—TiO}_2$) и вблизи состава $2\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$

(в расплавах $MnO-TiO_2$) позволило В. И. Мусихину [Есин, Гельд, 1966] утверждать, что эти изломы свидетельствуют об упорядочении этих расплавов и об устойчивости соединений в жидком состоянии.

Приведенный выше материал иллюстрирует влияние как центрального (Si^{4+} , Ti^{4+}), так и внешнего (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) катионов на устойчивость комплексных кислородсодержащих анионов в оксидных расплавах [Есин, Гельд, 1966]. Следует подчеркнуть, что упорядочение в оксидных расплавах сводится, прежде всего, к образованию многоатомных анионов различной устойчивости, что является характерной чертой расплавных систем, потенциально подготовленных к процессам дифференциации в результате **лигвации** при возникновении 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 заходить 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). Анализируя системы, где протекают процессы расслоения, О. А. Есин и П. В. Гельд [1966], базируясь на экспериментальном и расчетном материале предыдущих исследователей, выдвигают два основных момента.

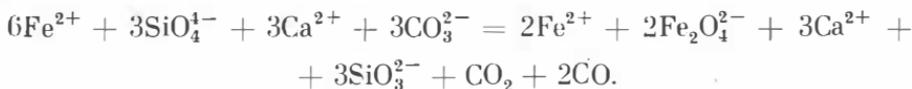
1. Концентрация MeO , при которой начинается расслаивание, как и протяженность области несмешиваемости на диаграмме состояния, увеличивается вместе с отношением заряда катиона Me^{z+} к его радиусу.

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

Нетрудно видеть, что второе положение имеет принципиально важное 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 двухвалентного железа силикатных расплавов происходит обогащение силикатной жидкости еще одной анионной группой, а именно **феррит-ионами** (FeO_2^- , $Fe_2O_4^-$, $Fe_3O_5^-$ и др.). Их образование на фоне ассимиляции различных соединений должно вызывать первоначально появление смешанных сочетаний в расплаве, т. е. так называемую концентрационную неупорядоченность. Однако по мере течения процесса в расплаве вновь достигается наибольшее упорядочение в расположении атомов, соответствующее определенным структурам минералов, но в нем в отличие от исходного расплава помимо структур силикатов и алюмосиликатов будут присутствовать вместо железистых силикатов структуры новообразованных ферритов железа, щелочных и щелочноземельных металлов. И в этом мы должны видеть 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 выдвинутые положения рядом реакций, которые расписываются нами в ионной форме. Подобный подход дает возможность проследить за разрушением старых и появлением новых анионных и катионных группировок в процессе ассимиляции силикатным расплавом тех или иных химических соединений. Обратимся к реакции



Из реакции следует, 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 субтаксических групп, ибо вместо анионов SiO_4^{4-} и CO_3^{2-} в расплаве появляются новые типы анионов, а именно феррит-анион $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$ и кремнекислородный анион SiO_3^{2-} . Нетрудно видеть, что достижение максимальной упорядоченности в расплаве после ассимиляции карбоната кальция будет определяться наличием в расплаве структур таких минералов, как магнетит и метасиликат кальция CaSiO_3 , вместо ранее существовавшей структуры ортосиликата железа Fe_2SiO_4 . А это, в свою очередь, окажет существенное влияние на физические свойства расплава, которые в конечном итоге обусловят определенную направленность процессов дифференциации силикатно-окисно-ферритного расплава.

При ассимиляции жидким железистым силикатом карбоната натрия также следует ожидать перерождение анионов SiO_4^{4-} и появление анионов $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$ и SiO_3^{2-} . Согласно реакции $6\text{Fe}^{2+} + 3\text{SiO}_4^{4-} + 6\text{Na}^+ + 3\text{CO}_3^{2-} = 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-} + 6\text{Na}^+ + 3\text{SiO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + 2\text{CO}$ при обогащении системы карбонатом натрия резко уменьшается концентрация катионов Fe^{2+} , перестраиваются анионы SiO_4^{4-} в анионы SiO_3^{2-} и возникают новые анионы $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$. И в данном случае перестройка 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 главным фактором несмеси-мости считается структура анионных групп, сохраняющихся в расплаве, то образование новых анионных групп может и должно привести к дифференциации силикатной магмы. В идеальном случае, вероятно, должны быть получены три жидкости — расплав железистых силикатов, расплав феррита железа и расплав силиката натрия, различающиеся физическими свойствами, предопределяющими их фракционирование.

Мы не будем останавливаться на детальном разборе приведенных выше реакций. Отметим лишь главное: в ходе процессов ассимиляции и обогащения силикатной магмы соединениями, уве-

личивающими 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 процессов, предопределяющих дифференциацию первичных магм. Он приводит к сепарации железа, магния и других элементов и обособлению рудных ферритных магм с параллельным отделением магм повышенной щелочности и магм с повышенным содержанием кремнекислоты (гранитных). Нетрудно видеть, что щелочные магмы, как и гранитные, являются скорее всего образованиями, парагенными с рудными ферритовыми магмами. Предложенные варианты объяснения причин ликвации в силикатных и рудно-силикатных системах в определенной мере соответствуют объяснениям этих причин в работе Б. Е. Уоррена и А. Г. Пинкуса [Warren, Pinkus, 1940]. Авторы предполагали, что в силикатном расплаве благодаря разрыву Si—O—Si мостиков под влиянием теплового движения, а также наличию немостикового кислорода в системе имеются ненасыщенные валентные связи кислорода. В подобной ситуации каждый ион металла стремится окружить себя ненасыщенными кислородами. Этой тенденции противостоит тенденция ионов кремния связываться со всеми имеющимися в расплаве ионами кислорода. Для характеристики тенденции ионов металла окружать себя немостиковыми ионами кислорода авторы вводят понятие «энергия связи» металла с кислородом, соответствующее отношению валентности к ионному радиусу металла. Б. Е. Уоррен и А. Г. Пинкус [Warren, Pinkus, 1940], считая, что чем больше это отношение, тем сильнее тенденция к несмешиваемости, попытались рассчитать предельную концентрацию окисла металла, начиная с которой будет наблюдаться расслоение при температуре ликвидуса, исходя из предположения, что каждый односвязный кислород при этой концентрации касается двух ионов металла.

Позднее [Levin, Block, 1957] были предложены более совершенные методы расчета и структурные модели расположения ионов металла по отношению к односвязным кислородам, что формально позволило получить более близкие к экспериментальным значения предельных концентраций металлов в ликвирующих системах при температуре ликвидуса.

И наконец, В. Вейлем и Е. Марбо [Weyl, Marbo, 1960] предлагалось учесть более высокую поляризуемость немостиковых кислородов по сравнению с мостиковыми и обусловленную этим энергетическую выгодность концентрирования катионов металла вместе с немостиковыми кислородами в ликвационной фазе, обогащенной окислом металла.

Таким образом, идея «борьбы за кислород» между катионами металла и кремния оказывается наиболее разработанной для объяснения причин ликвации силикатных расплавов. Именно поэтому В. И. Филипович и Д. Д. Дмитриев [1971] в основу развиваемых представлений о ликвации положили общую модель, согласно которой причиной ликвации в силикатных расплавах или стеклах является энергетическая выгодность наиболее тесного сближения положительного иона металла окисла с окружающими его отрицательными ионами кислорода. В общем случае авторами развивалась идея о стремлении к оптимальной координации окислов-модификаторов и сеткообразователей атомами кислорода как причине ликвации.

Данный подход к объяснению ликвационных явлений в ультрабазитовых магмах был использован Г. Карстенсом [Carstens, 1979], который предполагал, что неидеальная смесимость расплавов повышенной основности, богатых ионами O^{2-} , может быть следствием возникновения в расплаве ионных ассоциаций. Анионы кислорода O^{2-} в расплаве, с одной стороны, и анионы SiO_4^{4-} и полимеризованные алюмосиликатные ионные разновидности — с другой, взаимодействуют с катионами согласно их силовому полю и поляризуемости. В силу этих закономерностей такие катионы, как K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} , в силикатном расплаве связываются с немостиковым кислородом, а Mg^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} вступают в реакцию непосредственно с анионами свободного кислорода O^{2-} значительно охотнее, чем силикатные или алюмосиликатные анионы. В экстремальных условиях, по предположению Г. Карстенса, эти взаимоотношения могут привести к ликвационным явлениям в силикатном расплаве, особенно в присутствии воды, которая может понижать ликвидусную температуру до солидусной.

Возвращаясь к вопросу о дифференциации рудно-силикатных расплавов с учетом явлений несмешиваемости силикатных и рудно-силикатных жидкостей, их расслаивания и ликвации, хотелось бы акцентировать внимание на двух существенных моментах, которые предопределяют микронеоднородность силикатно-окисноферритных расплавов [Есин, Гельд, 1966].

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 в результате добавления в систему CaO .

И, во-вторых, именно различное взаимодействие ионов проявляется в расслаивании силикатно-окисно-ферритных расплавов. Например, О. А. Есин и П. В. Гельд [1966] отмечают, что выделение жидкого кремнезема начинается раньше у расплава $MgO-SiO_2$ (при 60% SiO_2), позднее у $CaO-SiO_2$ (70,6% SiO_2) и не отмечается совсем у $BaO-SiO_2$, $PbO-SiO_2$ и Na_2O-SiO_2 . Причину расслаивания авторы видят в том, что введение слабо взаимодействующих катионов Me^+ в систему $MeO-SiO_2$ сужает область расслаивания расплава. Добавление сильных катионов Me^{2+} заметно ее расширяет. Именно энергетическая неравноценность ионов вызывает в расплаве дополнительное упорядочение в их расположении, что и создает неравномерность распределения ионов в расплаве. Действительно [Есин, Гельд, 1966], 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 группе доля второстепенных частиц будет нарастать от центра к периферии.

Итак, согласно данным О. А. Есина, П. В. Гельда [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 пара солей, одна из которых содержит ионы с наименьшей суммой радиусов (AU), а другая — с наибольшей (BX). Поэтому расслаивание расплавов есть результат их микронеоднородности. Иллюстрацией этому положению могут служить системы с P_2O_5 , CaO , MgO , FeO и SiO_2 , детально изученные металлургами. В частности, в системе $P_2O_5-CaO-MgO-SiO_2$ имеют место максимумы и минимумы на изотермах вязкости и электропроводности. Как полагают исследователи [Есин, Гельд, 1966], это связано, прежде всего, с 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.

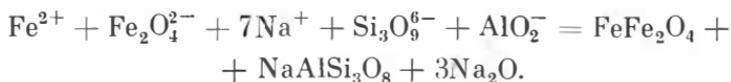
При этом именно избыточные количества анионов O^{2-} определяют существование анионов PO_4^{3-} : $P_2O_5 + 3O^{2-} = 2PO_4^{3-}$. В системе $FeO-P_2O_5$ данные окислы обладают полной взаимной растворимостью, что определяется устойчивостью соединения $3FeO \cdot P_2O_5$. Однако добавка CaO вызывает резкое расслаивание расплава. Образуются две жидкости: одна жидкость обогащена закисью железа FeO , другая — CaO и P_2O_5 . Добавление SiO_2 заметно уменьшает область расслаивания. По мнению О. А. Есина и П. В. Гельда, данный пример иллюстрирует образование сильно

взаимодействующими ионами Fe^{2+} и O^{2-} своих микрогруппировок, оттесняющих слабее взаимодействующие (связанные) ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} в другие области.

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

Действительно, если мы учтем возможность перехода Fe^{2+} в $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$ в присутствии CaO , то в системе $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ сильно взаимодействующие ионы Fe^{2+} и $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$ будут образовывать свои микрогруппировки, оттесняя слабо взаимодействующие ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} . К тому же если в системе присутствуют анионы фтора, ионный потенциал которых близок к таковому для PO_4^{3-} [Есин, Гельд, 1966], то возникающие группировки будут по составу отвечать магнетиту и апатиту.

Аналогично может быть проинтерпретирована физико-химическая природа образования рудных порфириров, в общем виде отвечающих составу альбит — магнетит. Возникающая в этом случае микронеоднородность проявляется в широком развитии сидеронитовых структур. Для данной системы ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$) характерно присутствие в расплаве ионов Na^+ , Fe^{2+} , $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, AlO_2^- и $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$, из которых сильно взаимодействующие ионы Fe^{2+} и $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$, образуя свои микрогруппировки, оттесняют слабо взаимодействующие ионы Na^+ , $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ и AlO_2^- . Это способствует образованию сидеронитовых структур, которые могут служить примером расслаивания в результате микронеоднородности расплава:



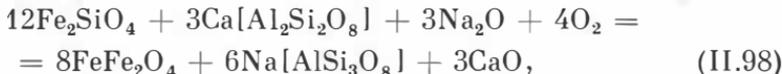
В приведенном примере возникающая в качестве побочного продукта окись натрия Na_2O свидетельствует о высоком щелочном потенциале системы, который предопределяет, как нам представляется, щелочную реакцию послемагматических флюидов, отделяющихся от рудных магм.

Хотелось бы обратить внимание еще на одну важную закономерность, проявляющуюся при перерождении гипербазитовых и базитовых магм при обогащении системы щелочами. Разбирая строение сложных ионов в силикатных расплавах, О. А. Есин, П. В. Гельд [1966], ссылаясь на Н. В. Белова, отмечали, что, во-первых, максимальным содержанием кислорода должны характеризоваться породы (расплавы), содержащие более высокий процент ортосиликатов и в первую очередь таких порообразующих минералов, как оливин, фаялит и форстерит. И, во-вторых, взаимное расположение отдельных кремнекислородных тетраэдров в структурных кольцах, цепях и слоях достаточно сложно и зависит 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

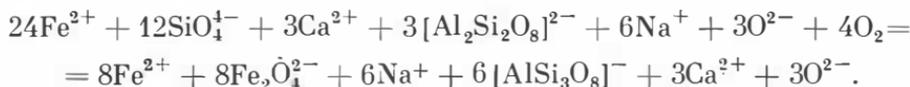
устойчивость группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, а не $[\text{SiO}_4]$, как в случае с более мелкими катионами (Mg^{2+} , Fe^{2+} и др.). Таким образом, по мере роста щелочей в силикатном расплаве должен наблюдаться непрерывный переход от простых анионных комплексов к более сложным, что связано с существованием равновесий типа



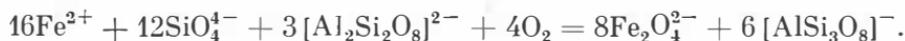
Для разбираемого нами случая данная закономерность имеет принципиальное значение. Действительно, в результате обогащения основных (или ультраосновных) силикатных расплавов щелочами в силу целого ряда обстоятельств (ассимиляции, привноса сквозьмагматическими флюидами и др.) и повышения окислительных свойств расплава следует ожидать не только интенсификации процессов ферритизации, но и процессов перестройки тетраэдров ортосиликатов с постепенной их заменой полимеризованными кремнекислородными анионами, возникающими из двух или нескольких тетраэдров. К тому же ввиду того, что в альбите относительная роль SiO_2 выше, нежели в анортите (альбит — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, анортит — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), при разложении железистых ортосиликатов под действием щелочей перестройке должны подвергаться и основные плагиоклазы, поглощая свободную кремнекислоту и щелочи. Простейшая схема перестройки ортосиликатов и основных плагиоклазов, обуславливающая появление ферритов и щелочных плагиоклазов (рудных порфиоров) может быть проиллюстрирована следующим примером:



или в ионной форме:



После преобразований находим



Для реакции (II.98) получаем

$$\lg K_T = -47,7 + \frac{141130}{T}, \quad (\text{II.99})$$

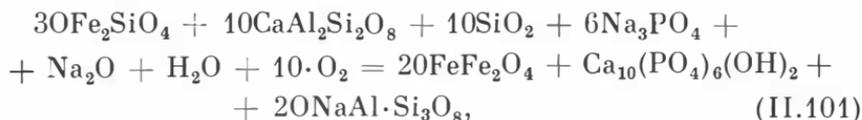
$$\lg P_{\text{O}_2} = 11,92 - \frac{35282}{T}. \quad (\text{II.100})$$

Из уравнения (II. 100) находим, что при 1000°C равновесная величина P_{O_2} равна $10^{-15,8}$ атм, а при 1200°C — $10^{-12,03}$ атм.

Таким образом, судя по приведенным уравнениям и величинам P_{O_2} , обогащение расплава фаялит + анортит щелочами активизирует не только процессы ферритизации, но и способствует перестройке основных плагиоклазов в кислые, даже при низких вели-

чинах P_{O_2} . Нетрудно видеть, что возрастание окислительного потенциала системы — существенный фактор перестройки внутренней структуры силикатно-окисных расплавов и качественных изменений в катионно-анионном составе этих расплавов. Действительно, уравнение (II.98), иллюстрируя появление принципиально новых анионных групп в окисно-силикатной жидкости, достаточно наглядно свидетельствует о ведущей роли окислительного потенциала системы, повышение которого обуславливает коренную перестройку структуры окисно-силикатного расплава. Реализация подобной схемы в природных условиях, судя по уравнениям (II.99) и (II.100), не вызывает сомнения. При этом следует подчеркнуть, что окисление двухвалентного железа до трехвалентного ($Fe^{2+} \rightarrow Fe_2O_4^{2-}$) сопровождается восстановлением кислорода O_2 до свободных ионов кислорода O^{2-} , поглощаемых при образовании феррит-ионов, что, как было показано выше, интенсифицируется обогащением системы щелочными элементами.

Таким образом, и возрастание потенциала щелочей, и возрастание окислительного потенциала системы, активно способствующее процессам ферритизации с последующей структурной перестройкой окисно-силикатного расплава, следует признать важными факторами, переопределяющими появление рудных окисно-ферритных магм и силикатных расплавов повышенной щелочности и кремнеземистости (гибридные магмы, гранитные, сиенитовые). Не исключено, что и при формировании магматических магнетит-апатитовых скопленений структурная перестройка расплава, возникновение новых типов анионов в расплаве и ликвидационные явления должны играть важную роль. Рассмотрим 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, приводят к появлению принципиально новых анионных групп, поглощению избыточной кремнекислоты альбитовой составляющей. Судя по реакции, вместо парагенезиса **фаялит + анортит** здесь должен образовываться парагенезис **магнетит + апатит + альбит**:



$$\lg K_T = -115,6 + \frac{331000}{T}, \quad (II.102)$$

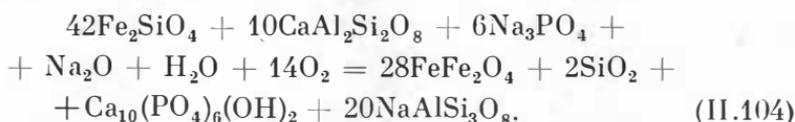
$$\lg P_{O_2} = 11,56 - \frac{33100}{T}. \quad (II.103)$$

Итак, из уравнений мы видим, что реально при любых температурах равновесие должно быть сдвинуто вправо. А это свидетельствует о том, что обогащение расплава пород основного состава фосфатом натрия, окисью натрия и водой обеспечивает протекание

процессов ферритизации, апатитизации и альбитизации. При этом P_{O_2} системы не превышает P_{O_2} , равновесного с базальтовым расплавом. Действительно, из (II.103) находим, что при 1100°C P_{O_2} системы равно $10^{-12,55}$ атм, а при 1200°C — $10^{-10,92}$ атм.

Таким образом, и зарождение магнетит-apatит-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. Возникающая при этом химическая неоднородность расплава, появление в нем новых анионных групп при определенных концентрациях должны будут приводить к активизации ликвационных явлений в магме.

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**:



Для данной реакции имеем

$$\lg K_T = -163 + \frac{441900}{T}, \quad (\text{II.105})$$

$$\lg P_{O_2} = 11,64 - \frac{31565}{T}. \quad (\text{II.106})$$

Расчеты по уравнениям (II.105) и (II.106) подтверждают выдвинутые положения. Экспериментальные исследования явлений ликвации в многокомпонентных системах, содержащих окислы тяжелых металлов, щелочных металлов, силикаты и ряд специфических соединений (карбонаты, фосфаты и др.), с целью решения генетических вопросов петрологии и рудообразования позволили исследователям получить положительные ответы на поставленные вопросы.

Среди работ, в которых изучена несмесимость расплавов, содержащих окислы тяжелых металлов, силикаты и фосфаты, следует выделить труд Р. Фишера [1954]. Анализируя результаты экспериментальных исследований с геохимической точки зрения, Р. Фишер пришел к выводу о решающем значении процессов расслоения при образовании апатитово-нефелиновых месторождений и месторождений типа Кирунаваара. Предложена схема дифференциации фосфорсодержащих щелочных габбро, согласно которой после первичной кристаллизации оливина и анортита возможно расслоение жидкой фазы, в результате чего образуются щелочные сиениты и руды, обогащенные апатитом.

Экспериментальная проверка ликвации в системе $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, которая является аналогом некоторых типов магм, проведена Г. Неслундом [Naslund, 1976]. Составы данной системы подвергались обработке при давлении кислорода 10^{-12} , 10^{-9} , 10^{-5} , и $10^{-0.7}$ атм.

Ликвация в виде шариков железообогащенного стекла в кремнийобогащенном стекле зафиксирована для всех четырех давлений кислорода в системе. Интенсивность ликвационных явлений возрастает с ростом парциального давления кислорода. Температура, при которой происходит ликвация, также возрастает с возрастанием давления кислорода, хотя ширина области ликвации при этом уменьшается.

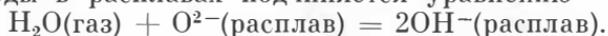
В системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ не наблюдалось низкотемпературной ликвации при $P_{\text{O}_2} = 10^{-12}$ атм. Однако при давлении кислорода 10^{-9} , 10^{-5} и $10^{-0.7}$ атм область низкотемпературной ликвации расширяется с ростом P_{O_2} . Максимальное простиранье областей ликвации, измеренное максимальной разностью в процентном отношении всего железа, увеличивалось от 15% при $P_{\text{O}_2} = 10^{-9}$ атм до 60% при $P_{\text{O}_2} = 10^{-0.7}$ атм. При этом Al_2O_3 и Na_2O были обогащены кремнийсодержащие стекла. В целом же, как показано на графиках, область низкотемпературной ликвации протягивается вдоль фаялит-тридимит и магнетит-тридимит граничных кривых.

Приведенные примеры, так же как и работы по пирометаллургическим процессам и силикатным стеклам, свидетельствуют о широком развитии ликвационных явлений расплавных систем, обладающих химической и структурной неоднородностью. А так как процессы ферритизации силикатных расплавов в первую очередь приводят к усложнению их анионного состава, то, естественно, ответной реакцией системы должна быть ее ликвация на две и более несмешивающиеся жидкие фазы.

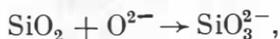
Ниже для дополнительной характеристики возможных путей интенсификации процесса дифференциации расплавов остановимся на некоторых физических свойствах возникающих силикатно-окисно-ферритных расплавов в зависимости от их состава и внутренней структуры. Особое внимание обратим на изучение вязкости этих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

Обращает на себя внимание тот факт, что при прочих равных условиях вязкость расплава $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ более высокая, нежели расплава $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [Коробов и др., 1968]. Однако указанная тенденция справедлива лишь для случая, когда содержание

SiO_2 не превышает 10%. Последующее повышение содержания SiO_2 в расплаве увеличивает вязкость и снижает электропроводность систем $\text{MeO}-\text{SiO}_2$, тогда как добавки $\text{CaO}(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ и др.) заметно понижают вязкость и увеличивают электропроводность расплавов [Есин, Гельд, 1966]. В частности, вязкость в системе $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ снижается при увеличении содержания окислов железа сперва значительно (до 35% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), а затем медленнее. По мнению О. А. Есина 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 $\text{Me}_x\text{O}-\text{SiO}_2$ определяется главным образом размерами и структурой комплексных анионов и отчасти энергией интерионного взаимодействия $\text{Me}^{z+} + \text{O}^{2-}$. 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 носит обратимый характер и обусловлен присутствием в расплаве гидроксила, количество ионов которого зависит, прежде всего, от исходной концентрации свободных ионов кислорода в расплаве, ибо растворимость воды в расплавах подчиняется уравнению

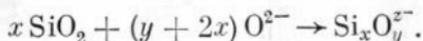


Таким образом, повышение основности расплава (т. е. повышение концентрации свободных ионов кислорода O^{2-} , поступающих в составе основных окислов $\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}$ и др.) заметно повышает окислительные свойства расплава, снижает температуру его плавления, вязкость и поверхностное натяжение. В свою очередь, увеличение кислотности расплавов (т. е. обогащение расплавов окислами, поглощающими свободные ионы кислорода, — $\text{P}_2\text{O}_5, \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.) с образованием соответствующих анионов приводит к возрастанию вязкости расплава и частично температуры плавления. Именно поэтому окисление двухвалентного железа до трехвалентного, приводящее к образованию в системе новых кислотных анионов (феррит-ионов), также заметно меняет физические свойства расплава, увеличивая его микро- и макронеоднородность, что четко проявляется вблизи точек раскислаивания жидкости. Нетрудно видеть, что отмеченное для пирометаллургических шлаков снижение окислительных свойств при добавлении свободной SiO_2 связано, прежде всего, с тем, что добавление кислотного окисла SiO_2 снижает концентрацию свободных ионов кислорода O^{2-} , идущих на образование кремнекислородных анионов

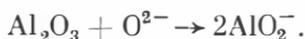
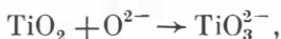
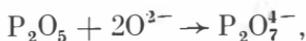


Добавление в расплав SiO_2 [Есин, Гельд, 1966] приводит к увеличению связи ионов кислорода с расплавом, что уменьшает их

стремление к участию в других окислительно-восстановительных реакциях. Образование прочных кремнекислородных анионов происходит на фоне снижения концентрации O^{2-} :



Аналогично в расплаве ведут себя и другие кислые и амфотерные окислы (P_2O_5 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и др.):



Итак, разобранные нами в первой части работы схемы перехода железа силикатов, в которых железо в общем виде присутствует в форме основного окисла FeO и является потенциальным донором ионов кислорода O^{2-} , в феррит, в котором железо уже присутствует в форме кислотного окисла Fe_2O_3 и является акцептором ионов кислорода, подтверждают правомочность подобной трактовки поведения свободных ионов кислорода в расплаве. При отсутствии в расплавах кислых и амфотерных окислов, но при наличии только основных (FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O и др.) 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 (или флюида) свободными ионами кислорода, отрицательные заряды которых должны быть нейтрализованы катионами щелочных и щелочноземельных металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.). Щелочная реакция таких выплавов (остаточных флюидов) и их низкая вязкость очевидны.

Следует подчеркнуть, что вязкость играет весьма важную роль не только при ликвационной дифференциации магматических рудно-силикатных расплавов, но и при процессах внедрения расплавов во вмещающие породы. Действительно, если при внедрении расплавов повышенной вязкости нереально ожидать интенсивного пропитывания пород рамы магматической жидкостью, то для жидкотекучих расплавов, к которым относятся, прежде всего, рудные ферритные расплавы, интенсивность пропитывания вмещающих пород по открытым и тонким трещинам должна быть достаточно велика. Это обстоятельство в конечном итоге может приводить к формированию таких структурно-морфологических форм рудных тел и рудных залежей магматических месторождений, которые практически неотличимы от структурно-морфологических форм рудных тел гидротермальных и гидротермально-метасоматических месторождений. Чтобы оценить миграционные и фильтрационные свойства различных расплавов, сравним вязкости распла-

вов между собой и с вязкостью воды и водных растворов. Как известно [Кэй, Лэби, 1962], вязкость воды при 20°C и 1 атм общего давления равна 1,0019 сП. Вязкость нормального раствора хлористого кальция при тех же условиях достигает 1,31 сП. Нетрудно видеть, что этим обусловлена высокая фильтрационная способность воды и водных растворов в пористых и трещиноватых породах.

Эвтектическая смесь CaCl_2 — NaCl имеет при 500°C вязкость не более 2,7 сП, а для смеси KCl — MgCl_2 при 700°C — 0,8 сП [Антипин, Важенин, 1964].

Вязкость силикатных расплавов в связи с высокой степенью полимеризации вещества заметно превосходит вязкости ионных жидкостей, к которым относятся не только расплавы хлоридов металлов, но и ряд других солевых систем. Имеются все основания сульфидные и ферритные жидкости также относить к ионным жидкотекучим жидкостям. Согласно данным Э. С. Персикова [1981], вязкость сухих близиквидусных базальтовых расплавов составляет 10^4 — 10^5 П. Вязкость гранитного расплава увеличивается в этих условиях на 3—4 порядка, достигая 10^7 — 10^9 П. В связи с тем, что вода оказывает деполимеризующее воздействие на структуру расплава, вязкость близиквидусных гранитных расплавов с содержанием растворенной воды более 1,5—2 вес. % будет оставаться на уровне 10^5 П, что соответствует вязкости высокоподвижных базальтовых эффузивов вулкана Толбачик на Камчатке.

При температурах, близких к температурам базальтового ликвидуса, текучесть указанных гранитных расплавов значительно возрастает и становится соизмеримой с текучестью водосодержащих базальтовых расплавов с вязкостью 10^9 — 10^2 П.

Вязкость — свойство, весьма чувствительное к изменению таких параметров системы, как температура и давление. В частности, на примере расплава оливинового толеита было показано [Хитаров и др., 1978], что снижение вязкости этого расплава при 1400°C от 30 до 15,1 П при увеличении общего давления от 1 атм до 20 кбар примерно соответствует снижению вязкости данного расплава ($P=1$ атм) при росте температуры от 1400°C (30 П) до 1500°C (12 П). И наконец, насыщенные водой расплавы кварцевых толеитов ($P=500$ бар, $T=1400^\circ\text{C}$) снижают вязкость до 2,5—5 П, что также свидетельствует о важной роли воды как деполимеризующего фактора.

Высокой жидкотекучестью характеризуются расплавы ультраосновных пород [Желобов и др., 1978], что связано, прежде всего, с более низкой степенью полимеризации расплава и возрастанием доли расплава, отвечающего ионным жидкостям. Так, сухой расплав оливинового слитка при температуре 1700°C обладал вязкостью в пределах 0,9—1,7 П. В свою очередь, расплав, полученный при плавлении серпентинита с температурой кристаллизации 1500°C, оценивался в интервале 1,6—41,0 П, свидетельствуя о высокой жидкотекучести расплавов ультрабазитов. Низкой вязкостью обладают основные электросталеплавильные шлаки. Г. С. Ершов и В. А. Черняков [1973] приводят данные по измене-

нию вязкости шлаков в зависимости от их химического состава. Из этих данных видно, что в среднем вязкость основных шлаков при 1500°C колеблется в пределах 0,6—8,0 П, а при 1600°C — в пределах 0,5—1,3 П, что говорит о высокой жидкотекучести основных силикатных расплавов.

Вязкость кислых сталеплавильных шлаков отличается от вязкости основных шлаков и при 1600°C выражается величинами 0,5—9,6 П. Следует подчеркнуть, что введение окиси кальция в кислый сталеплавильный шлак приводит к заметному снижению его вязкости в связи с увеличением растворимости кремнезема в шлаках.

Однако наиболее высокой степенью жидкотекучести обладают рудные ферритные расплавы [Займских, 1951; Воларович, 1938]. Согласно данным Л. П. Коробова и др. [1968], вязкость расплава феррита железа (система $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$) при 1450°C не превышает 0,36 П. С повышением температуры ферритного расплава на 50° вязкость его снижается на 0,1—0,2 П при возрастании плотности на 0,3—0,4 г/см³. При этом Л. П. Коробов с соавторами [Коробов и др., 1968] установили, что расплавы $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с содержанием 5% SiO_2 имеют вязкость при 1450°C, близкую к 0,02 П, а при 15% SiO_2 — 0,04 П. Дальнейшее увеличение содержания SiO_2 в расплаве приводит к росту его вязкости.

Анализируя результаты по вязкости рудных, рудно-силикатных и силикатных расплавов, следует обратить внимание на высокую жидкотекучесть ферритных расплавов, в особенности при наличии в них такой примеси, как кремнекислота. Нетрудно видеть, что вязкость ферритных расплавов приближается к вязкости не только расплавов галогенидов, но и к вязкости водных растворов. И это, в свою очередь, свидетельствует о том, что при внедрении рудной и рудно-силикатной жидкости в открытые полости и трещиноватые породы вмещающих толщ следует ожидать их пропитывания подобно тому, как происходит промачивание трещиноватых пород водными растворами и, как следствие этого, формирование рудных тел, рудных залежей и рудных штокверков, структурно и морфологически соответствующих структурно-морфологическим формам рудных тел гидротермальных и гидротермально-метасоматических рудных месторождений. Рафинирование ферритных расплавов, в силу целого ряда обстоятельств приводящее к возрастанию их вязкости, должно существенно влиять на четкость и резкость границ магнетитовых залежей магматического генезиса, сопоставимых с четкостью и резкостью таких интрузивных образований, как дайки изверженных горных пород. Как будет показано ниже, в большинстве магмогенных железорудных месторождений рудные тела, состоящие преимущественно из магнетита, морфологически представляют собой дайко-, жило- и линзообразные образования.

Следует особо подчеркнуть резкое снижение вязкости ферритного расплава при растворении в нем до 15% SiO_2 , что не может не влиять на ликвационные явления в рудно-силикатной магме.

ФЕРРИТИЗАЦИЯ И ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Как было показано в предыдущих главах, в основе процессов дифференциации железосодержащих силикатных расплавов, приводящих к обособлению рудной ферритной магмы и магмы собственно силикатной, лежат процессы ферритизации исходной силикатной магмы. В свете установленной закономерности эволюции силикатных расплавов рудогенерирующими по железу становятся те магматические системы, в которых железосодержащие силикатные расплавы подвергались процессам ферритизации.

Однако в общем случае термодинамический анализ рудообразующих магматических систем лишь указывает не тенденцию перерождения силикатных расплавов, в пределах очага которых преимущественно путем ликвации обособляется рудная ферритная магма. Выше при решении вопроса об источнике кислорода или другого соединения, окисляющего двухвалентное железо силикатов до трехвалентного железа ферритов, автором были предложены варианты, в которых в качестве окислителей брались вода, углекислота карбонатных минералов и свободный кислород как продукт термической диссоциации кислородсодержащих соединений. По-видимому, существуют еще различные варианты, позволяющие отыскать источники окислительных агентов, активно влияющих на процессы окисления двухвалентного железа силикатов до трехвалентного железа ферритов. Однако все эти варианты, по убеждению автора, не могут объяснить появления значительных масс ферритов при дифференциации базитовых и гипербазитовых магм и требуют поисков окислителей, обособляющихся в расплавах различной степени основности непосредственно на путях эволюции силикатных расплавов в ходе полимеризационно-деполимеризационных процессов. С этой целью вновь обратимся к анализу строения силикатных и окисно-ферритных расплавов.

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. Исходя из этого делается вывод о том, что расплавленные силикаты являются полианионными жидкостями, содержащими набор всевозможных кремнекислородных анионов, находящихся в химическом равновесии. В качественном оформлении этого предположения, по мнению О. А. Есина, наметились три варианта 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 (мостикового, немостикового и «свободного»). И в третьем полагают, что силикатный расплав содержит,

кроме катиона Me^{n+} , ионы O^{2-} и анионы $Si_xO_y^{z-}$ различного состава и строения. Эти решения по О. А. Есипу не исключают, а дополняют друг друга. В связи с вышеизложенным представляется важным проанализировать поведение кислорода в силикатных расплавах, учитывая, что активность ионов кислорода в расплаве зависит от атомарного и молекулярного кислорода, растворенного в расплаве [Foster, 1972]. Равновесие между этими формами, как известно, описывается реакцией [Toop, Samis 1962]

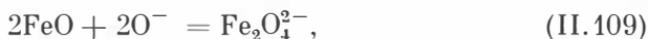
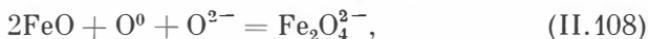


где O^0 — ион мостикового кислорода; O^- — ион немостикового кислорода; O^{2-} — ион «свободного» кислорода.

При этом, как показывает экспериментальный материал [Foster, 1972], наибольший вклад в величину суммарной активности ионов кислорода в силикатных расплавах вносит ион «свободного» кислорода.

Характер же распределения различных форм кислорода в силикатных расплавах определяется, прежде всего, присутствующими в расплаве атомными катионами. В частности, катионы-модификаторы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+ и др.) имеют, как правило, ионный характер связи с анионами кислорода. В свою очередь, для сеткообразующих катионов (Si^{4+} , Al^{3+} , P^{5+} , B^{3+} , Fe^{3+} и др.) из-за их заметно более высокой величины энергии ковалентной связи с кислородом при процессах полимеризации в ходе конструирования щелей различной степени сложности в матрице следует ожидать повышения концентрации ионов мостикового и немостикового кислорода.

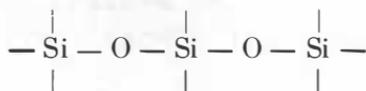
В свете вышеизложенного при процессах ферритизации силикатных расплавов следует обратить внимание на роль мостикового кислорода O^0 , связанного в расплавах преимущественно ковалентными связями с кремнием ($Si-O-Si$), и немостикового однородного кислорода O^- , связанного, с одной стороны, ковалентной связью с кремнием, а с другой — ионной связью с катионами-модификаторами. При разрыве ковалентных связей $O-Si$, происходящем в процессе деполимеризации силикатных расплавов не только при кристаллизации расплава, но и в результате обогащения системы свободными ионами кислорода O^{2-} , формально следует ожидать, судя по реакции (II.107), повышения активности всех трех форм кислорода. Последнее, естественно, не может не сказаться на активизации процессов ферритизации железосодержащих силикатных расплавов. Схематически переход железосодержащих окислов-модификаторов в сеткообразователи следовало бы представлять в виде следующих реакций:



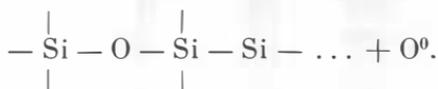
Таким образом, судя по предложенной схеме, самопроизвольная эволюция силикатных расплавов в ходе деполимеризации последних может и должна обеспечить увеличение окислительной способности силикатного расплава, способствующей активизации процессов ферритизации. Поэтому повышение окислительных свойств расплавов при их обогащении свободными ионами кислорода (например, в процессе ассимиляции силикатным расплавом окислов щелочных и щелочноземельных металлов), способствуя реализации реакций II.107—II.109, для которых характерно повышение активности немостикового кислорода O^- , — дополнительное подтверждение правомерности выдвигаемых нами положений.

Однако при всей привлекательности данной трактовки перехода двухвалентного железа силикатов в трехвалентное железо ферритов возникает вопрос об электронейтральности системы, ибо закон действующих масс требует объяснения места и форм нахождения тех элементов, которые, будучи ранее связанными с мостиковым и немостиковым кислородом, должны подвергаться процессам восстановления. Однако однозначный ответ на поставленный вопрос получить весьма затруднительно. Вероятнее всего ответ на него следует искать в особой специфике непосредственных связей между атомами кремния. В частности, как полагают О. А. Есин и П. В. Гельд [1966], в связи с тем, что в восстановительных условиях в кислых шлаках присутствует окись кремния, структурные особенности которой в жидкой фазе недостаточно ясны, не исключено, что в отличие от обычных силикатов здесь возможна, так же как у углерода, непосредственная связь атомов кремния. К тому же наличие ковалентных связей кремния и кислорода позволяет надеяться на возможность замены этой связи на ковалентную связь кремний — кремний при освобождении в процессе деполимеризации силикатных расплавов мостикового и немостикового кислорода с последующим его участием в процессах ферритизации в качестве основных окислительных агентов.

Не исключено также, что склонность кремнекислородных анионов к полимеризации предопределяет концентрирование в расплаве кислорода в таких формах, которые в последующем могли бы привести к интенсификации окислительных реакций. Так, при меньшей концентрации кислорода в кремнекислородных жидкостях происходит усложнение анионного комплекса [Есин, Гельд, 1966]. Подобная полимеризация, по мнению авторов, осуществляется вероятнее всего за счет двух ковалентно связанных атомов кислорода, что в целом снижает удельный заряд иона, приходящийся на один тетраэдр. Схематически ковалентность связи атомов кислорода в силикатной жидкости следовало бы представить себе в следующем виде:



Деполимеризация расплава в силу ряда объективных причин не может не способствовать освобождению ковалентно связанного кислорода с последующим его участием в окислительных реакциях, что представляется схематически следующим образом:

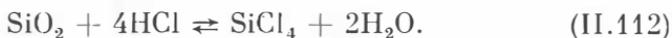
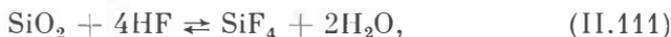


Здесь обособление из структурной цепи мостикового кислорода, который в последующем, судя по реакциям (II.108)—(II.110), может и должен участвовать в конструировании нового типа анионов в расплаве — феррит-ионов.

С теоретических позиций реализация приведенной выше схемы вызывает ряд затруднений, которые могут быть преодолены, если принять во внимание особенности кремния.

Как известно, ввиду большого радиуса атома кремния заряд его ядра экранирован, поэтому кремний имеет тенденцию отдавать свои валентные электроны. В связи с этим электроотрицательность кремния значительно меньше, чем у его ближайшего аналога углерода (электроотрицательность по Полингу: С 2,5, Si 1,8, Sn 1,7, Pb 1,5 и т. д.). Считается, что большая прочность связи Si—O обуславливает главные черты химии кремния в земной коре (по Полингу энергия связи для ряда элементов выражается следующими цифрами (ккал/моль): Si—O 88,2; Si—C 69,3; Si—Si 42,2; S—H 70,4; Si—S 54,2; C—O 84,0; C—C 83,1; C—H 98,8; C—S 62,0). В свою очередь, связь Si—Si значительно менее прочна, чем связь C—C, и цепочки из атомов кремния разрываются гораздо легче, чем углеродные, особенно, если имеется возможность образования связи Si—O. Тем не менее, как теперь полагают, в природе существуют кремнийкислородные соединения (например, SiO) с формально двухвалентным кремнием, в которых помимо связи Si—O содержится связь Si—Si, указывающая на возможность существования полимерных цепей на основе кремния.

В химии неорганических и элементоорганических соединений кремния [Мак-Дайармид, 1966] известны способы расщепления связи кремний — кислород при действии некоторых ковалентных или полуковалентных галогенидов, приводящие к получению чистых галогенидов кремния:



По мнению исследователей, ход этих реакций в значительной степени определяется образованием очень прочных связей Si—F (связь Si—F = 135 ккал/моль) и Si—Cl (связь Si—Cl = 91 ккал/моль). И хотя существующие реакции разрыва связей кремний — кислород используются для производства силанов и силоксанов, они свидетельствуют о существовании схем, позволяющих расщеплять связи кремний — кислород с заменой их на

связи кремний — галоген, кремний — водород и даже кремний — кремний. В частности, реакции (II.111) и (II.112) могут быть использованы не только для иллюстрации наличия реакций, приводящих к расщеплению связи кремний — кислород, но и для объяснения обогащения силикатных расплавов водой, интенсифицирующей, как известно [Павлов, Дымкин, 1979], процессы ферритизации этих расплавов. Вместе с тем существует возможность расщепления связи кремний — кислород в силикатных расплавах, имеющих температуру, превышающую 1100—1500°C, в результате реакций термической диссоциации галогеноводородов на свободные водороды и галоген:



Учитывая данное обстоятельство, дальнейший разрыв связей Si—O, освобождение атомарного (мостикового) кислорода и его участие в процессах ферритизации силикатных расплавов даже при заметных величинах парциального давления водорода следует считать логическим завершением процесса перерождения силикатных расплавов при наличии в системе галогеноводородов.

И наконец, нельзя исключить возможность расщепления связей Si—O замещением кислорода водородом, тем более что энергия связи Si—H, хотя и несколько меньше, чем Si—O, превышает энергию связи Si—Si и даже Si—C. А так как водород в базитовых, гипербазитовых и щелочных магмах в виде свободного (H₂) или ковалентно связанного с углеродом может присутствовать в значительных количествах, то вытеснение ковалентно связанного кислорода (мостикового и частично немостикового) водородом, а возможно, и углеродом может обеспечить увеличение окислительных свойств расплавной системы и, как следствие этого, интенсификацию процессов ферритизации.

Помимо этого в связи с реакциями термического разложения окислов металлов, входящих в состав силикатного субстрата, при высоких температурах следует ожидать расщепление связей Me—O и обогащение летучей фракцией (в данном случае кислородом) участков, подвергающихся плавлению. В этом случае вполне вероятен процесс растворения свободного кислорода и его вхождение в избыточных против стехиометрического количествах в структуру силикатных расплавов. В дальнейшем в связи с процессами деполимеризации силикатных расплавов (например, при кристаллизации магмы) следует ожидать заметного повышения P_{O_2} деполимеризующегося расплава и активизацию процессов ферритизации, предопределяющих появление в магматических породах ферритных минералов.

В свете вышеизложенной гипотезы находит свое объяснение более высокая степень окисленности железа $\left(n = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}} \right)$ в габброидных включениях базальтовых лав Камчатки, нежели

в базальтах (хотя, как известно, кристаллизация базальтов протекает в более окислительных условиях, нежели габброидов). Об этом свидетельствуют результаты химических анализов габброидных включений в лавах вулканов Камчатки и излившихся на поверхность базальтов этих же вулканов [Шополитов, Волюнец, 1981]. В частности, расчеты степени окисленности железа, проведенные на основании этих анализов, показали, что степень окисленности железа в габброидных включениях заметно выше (Шивелуч 0,55; Авача 0,5—0,55; Ключевская группа вулканов 0,43—0,54), нежели в излившихся базальтах этих же вулканов (Шивелуч 0,37; Авача 0,27—0,51; Ключевская группа 0,36—0,41). Подобный парадокс, как нам представляется, может быть объяснен исключительно за счет расщепления связей Si—O—Si и Si—O—Me в ходе деполимеризации габброидных расплавов на глубине при их кристаллизации и обособления избыточного против стехиометрического мостикового (O^0) и немостикового (O^-) кислорода, который на заключительных стадиях кристаллизации расплава принимает активное участие в процессах ферритизации. В противовес этому при излиянии базальтовых расплавов на поверхность в связи с высокой скоростью охлаждения (замораживания) расплава процессы деполимеризации (особенно при остекловании расплава) в значительной степени заторможены. В данном случае расщепление связей Si—O—Si и Si—O—Me , а значит, и процессы ферритизации по предложенной выше схеме практически сведены к минимуму.

Об этом же свидетельствуют и данные, полученные В. И. Андреевым и Г. Н. Ковалевым [1981] при изучении продуктов извержения вулкана Толбачик на Камчатке. Здесь, как и в приведенном выше примере, в замороженных расплавах, представленных зеленоватыми шлаками, ферритная фаза практически отсутствует, тогда как в раскристаллизованных лавовых потоках той же порции лавы ферриты присутствуют уже в заметных количествах. Представляется, что и в рассматриваемом случае отсутствие ферритов (шлаки ранних стадий извержения вулкана) следовало бы связывать с консервацией мостикового и немостикового кислорода при замораживании расплава, тогда как появление ферритов в частично или полностью раскристаллизованных потоках поздних стадий извержения вулкана вероятнее всего обязано процессам деполимеризации расплава, расщеплению связей Si—O—Si и Si—O—Me с последующим окислением мостиковым и немостиковым кислородом двухвалентного железа расплава до трехвалентного железа ферритов лавового потока. Итак, подчеркнем специфические особенности процесса ферритизации силикатных расплавов, акцентируя внимание на внутренних причинах окисления двухвалентного железа силикатных расплавов до трехвалентного железа, входящего в ферритную фазу изверженных горных пород и руд.

1. Расщепление связей Si—O—Si и Si—O—Me железосодержащих силикатных расплавов при процессах деполимеризации

силикатной жидкости обеспечивает возрастание активности в расплаве нульзарядного мостикового (O^0) и однозарядного немостикового (O^-) кислорода, что приводит к возрастанию окислительных свойств расплава и, как следствие этого, интенсификации процессов ферритизации.

2. Самопроизвольная эволюция железосодержащих силикатных расплавов, учитывающая эффекты деполимеризации исходной жидкости, предопределяет не только появление в магматических породах ферритов в качестве аксессуаров, но и приводит к ликвидационной дифференциации магмы на ферритную и силикатную жидкости, кристаллизация которых обеспечивает образование специфического рудно-магматического комплекса, частью которых являются магматические магнетитовые месторождения.

Г л а в а VII

ПРОБЛЕМА ФОРМИРОВАНИЯ СКАРНОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ПОРОДЫ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ФЛЮИДОВ

До сего времени считалось установленным, что все процессы в контактовых зонах интрузивных массивов, приводящие к образованию ореола магнезиальных и (или) известковых скарнов, протекают при непосредственном участии водных растворов и (или) водных флюидов). Последние, экстрагируя из материнской интрузии петрогенные и рудные элементы, транспортируют их в контактовую зону и способствуют интенсификации процессов скарнообразования. При этом использование данных по физико-химии и электрохимии водных электролитов позволило создать ряд стройных гипотез не только применительно к общему процессу скарнообразования, но и для объяснения генезиса конкретных скарно-рудных ассоциаций. Именно с помощью водных растворов объяснялось происхождение как маломощных скарновых зон с сопутствующим оруденением, так и крупнейших железорудных месторождений, запасы которых превышают десятки и даже сотни миллионов тонн.

Однако в последнее время в связи с повышением качества аналитических работ и диагностических исследований минеральных ассоциаций и изверженных горных пород появились данные не только о резко восстановительных свойствах флюидов в силикатных расплавах ультрабазитов, базитов, щелочных и гранитощелочных пород и даже гранитоидов, но и о неустойчивости воды, которая, как считалось ранее, могла быть растворена без разложения практически во всех типах силикатных расплавов. Отсюда, естественно, напрашивался вывод о том, что флюиды, под действием которых протекали процессы скарнообразования, находясь в равновесии с материнскими силикатными, сульфидными или феррит-

пыми рудными расплавами [Павлов, 1979; Павлов, Дымкин, 1979], также должны характеризоваться восстановительными свойствами. При этом в составе флюидов следовало ожидать наличия водородных и углеводородных соединений металлов вплоть до гидридов, свободного водорода H_2 , метана CH_4 и других более сложных углеводородов, а также CO , N_2 , летучих соединений сульфидной серы и ряд других более редко встречающихся летучих соединений элементов с восстановительными свойствами.

Подтверждением правомерности положения о восстановительных свойствах эндогенного флюида, равновесного с магматическими и рудными расплавами, следует считать находки в магматических породах самородных металлов и карбидов некоторых металлов, обращающихся исключительно в восстановительных условиях [Зотов и др., 1980]. Об этом же свидетельствуют процессы ферритизации силикатных расплавов, протекающие весьма интенсивно при взаимодействии породообразующих минералов, содержащих двухвалентное железо с водой [Павлов, 1979; Павлов, Дымкин, 1979].

Решая обратную задачу, нетрудно видеть, что наличие двухвалентного железа в породообразующих силикатах магматических пород — косвенное свидетельство отсутствия воды в составе равновесного с магмой флюида. Подобный же вывод следует и из работ Г. Е. Хавкеса [Hawkes, 1980], Ю. П. Трухина и др. [1980] о газогенерации водорода согласно приводимой ими химической реакции между минералами, содержащими двухвалентное железо, и водой, наиболее интенсивно протекающими при температурах выше $300^\circ C$.

О восстановительном характере магматических и интрателлурических флюидов свидетельствует состав газов в образцах пород верхней магниты, среди которых преобладают N_2 , H_2 и CH_4 [Лутц и др., 1976], CO и C_2H_2 [Bird, Weathers, 1975] и ряд других соединений. В обзоре по составу интрателлурических и магматогенных флюидов Р. С. Слободским [1981] подчеркивается мысль о том, что водород и углеводороды — главные составные части газов, содержащиеся в гипербазитах, базитах и щелочных изверженных породах. При стерильном отборе проб восстановленные соединения определяются и в составе газов, связанных с вулканической деятельностью, хотя, как известно, глубинное вещество при $1000^\circ C$ и более контактирует с атмосферой, богатой свободным кислородом. Однако даже в этом случае в составе газов преобладают H_2 , CO и CH_4 [Слободской, 1981]. При этом образование воды как продукта окисления ювенильного водорода вроде бы подтверждается данными изотопного анализа [Arnason, Sigurgeisson, 1968]. Более того, полагают, что именно с окислением глубинных восстановленных флюидов связаны поверхностные взрывные явления при вулканических извержениях [Набоко, 1959; Шеньо, 1965], равно как и возникновение газовых факелов над вулканическими жерлами и над трещинами в лавовых потоках [Слободской, 1981]. Не противоречат этому и рас-

четные модельные исследования, развивающие идею о важной роли гидридов металлов в формировании силикатных расплавов и гидротермальных систем в земной коре [Павлов, 1977].

Подтверждением правомерности подобной трактовки свойств и состава эндогенных безводных флюидов следует признать многочисленные эксперименты В. Б. Бондарева и М. В. Поршнева [1980] по взаимодействию метана и воды при температурах выше 1000°C в реакторе с катализатором — базальтом вулкана Алайд.

О неустойчивости воды в углеводородной атмосфере при повышенных температурах свидетельствуют также и детально изученные технологические процессы по конверсии углеводородов парами воды и двуокисью углерода с образованием в результате реакций алкенов, алкинов, диенов, окиси углерода, водорода и элементарного углерода [Петренко, Филиппова, 1972].

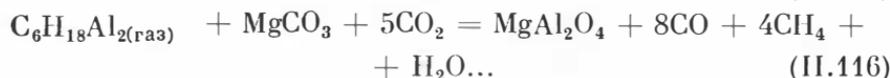
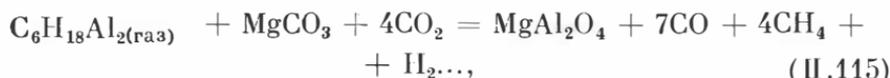
Все это вместе взятое следует признать свидетельством того, что флюидные и летучие компоненты глубинного происхождения при общем низком значении P_{O_2} системы должны быть представлены соединениями, характеризующимися восстановительными свойствами. В составе соединений преобладают H_2 , CO , CH_4 и другие углеводороды и как естественный продукт их взаимодействия с веществом мантии и земной коры — различные элементо-органические соединения [Слободской, 1981], транспортирующие породо- и рудообразующие элементы при полном или почти полном отсутствии в составе эндогенного флюида воды как свободной фазы.

В свете изложенных выше фактов, а также общей трактовки скарнов как контактово-метасоматических магнезиально- и (или) известково-силикатных пород, возникших преимущественно из карбонатных пород при высокотемпературном метасоматическом воздействии на них магматических расплавов и флюидов в условиях средних и малых глубин [Петрографический словарь..., 1963], предлагается новая физико-химическая модель формирования скарновых пород, учитывающая восстановительные свойства флюида, отделяющегося при кристаллизации силикатных и рудных (ферритных) расплавов. Сущность этой модели заключается в следующем.

Внедрение в карбонатные толщи силикатных, рудных ферритных [Павлов, Дымкин, 1979] или сульфидных [Павлов, 1979] магм, насыщенных флюидами с восстановительными свойствами, должно приводить при кристаллизации расплавов и отделении летучих к формированию ореола измененных пород, представленных скарнами. Высокая степень восстановленности отделяющихся от магмы летучих, как это вытекает из проведенного нами обзора литературного материала, позволяет отнести воду к запрещенным компонентам скарнообразующих флюидов, и ее появление на поздних стадиях скарнового процесса следовало бы связывать с окислением этих флюидов. Поэтому, принимая во внимание данные по составу магматических газов и результаты термодинамических расчетов, можно утверждать, что в составе магматоген-

ного флюида, взаимодействующего с карбонатными породами в зоне контакта, помимо углеводородов, окиси углерода и водорода должны присутствовать элементоорганические соединения различной степени сложности [Слободской, 1981]. При этом в связи с избирательной экстракционной способностью восстановленных флюидов как по отношению к петрогенным, так и к рудным элементам, в ореольную зону интрузии должны поступать флюиды, насыщенные сложными элементоорганическими соединениями. Их взаимодействие с вмещающими породами может обеспечить в зависимости от состава замещаемых пород, температурного и барического режима образование как магнезиальных, так и известковых скарнов. Для подтверждения правомерности подобной трактовки процесса скарнообразования рассмотрим несколько геохимических схем, иллюстрирующих высокую реакционную активность взаимодействия соединений алюминия, кремния и железа с карбонатными минералами вмещающих толщ, обеспечивающую формирование минеральных парагенезисов магнезиальных и известковых скарнов.

Итак, принимая во внимание вероятность привноса алюминия в зону доломитового контакта магматогенными восстановленными флюидами, например в форме триметилалюминия (димера), и учитывая возможность обогащения системы углекислотой за счет термического разложения магнезиевого карбоната, схему формирования шпинели можно проиллюстрировать следующими реакциями:



Для реакции (II.115) величина $\Delta\Pi^0$ достигает $-297,11$ ккал/моль, а для реакции (II.116) $-297,79$ ккал/моль. Отметим, что высокий экзотермический эффект реакций свидетельствует, прежде всего, о том, что в широком интервале температур равновесие реакций сдвинуто вправо. При этом, судя по реакции (2), не исключена возможность синтеза совместно со шпинелью воды, которая впоследствии может участвовать в синтезе гидросиликатных минералов скарновой зоны.

Еще более экзотермична реакция образования шпинели при взаимодействии газообразного карбида алюминия с магнезиевыми карбонатами и двуокисью углерода:



Для нее $\Delta\Pi^0 = -429,74$ ккал/моль, $\Delta G = -436,6$ ккал/моль. Расчет константы равновесия реакции по уравнению Вант-Гоффа, позволяющий получить функциональную зависимость ее изменения от температуры

$$\lg K_T = 7,25 + \frac{156116}{T}, \quad (\text{II.118})$$

позволяет утверждать, что и в этом случае при любых температурах скарнообразования равновесие реакции будет сдвинуто вправо в направлении синтеза шпинели даже при общем возрастании парциального давления окиси углерода.

Формирование форстеритового скарна может быть проиллюстрировано на примере реакции взаимодействия кремнийорганического соединения, устойчивого в восстановленном послемагматическом флюиде с магнийсодержащими карбонатами



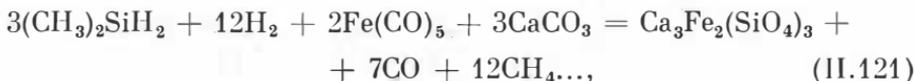
$$\Delta H^0 = -40,5 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta G^0 = -67,19 \text{ ккал/моль}$$

$$\lg K_T = 18,45 + \frac{8882}{T}. \quad (\text{II.120})$$

Анализ уравнения (II.120), как и в случае с синтезом шпинели, свидетельствует о том, что в широком интервале температур равновесие реакции (II.119) сдвинуто вправо в направлении устойчивости форстерита на общем фоне увеличения парциального давления CH_4 и CO .

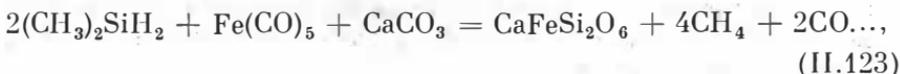
Процессы образования известковых и магнезиальных скарнов принципиально не различаются. Следует лишь подчеркнуть, что при известково-скарновом процессе в зону известкового контакта помимо кремния и алюминия должны приноситься восстановленные соединения целого ряда других элементов и в первую очередь железа.

При этом вероятнее всего эти элементы должны транспортироваться в зону реакционного взаимодействия не только в виде сложных соединений металлов с углерод-водородными радикалами, но и в виде более простых, но устойчивых в восстановительной обстановке карбонильных соединений металлов. Ниже, учитывая эти формы переноса петрогенных и рудных элементов, рассмотрим ряд реакций и соответствующих им уравнений констант равновесия для случая образования граната, геденбергита, диоксида, волластонита и магнетита — наиболее типичных минералов известковых скарнов:



$$\Delta H^0 = -444,44 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta G^0 = -529,03 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg K_T = 60,69 + \frac{97465}{T}, \quad (\text{II.122})$$



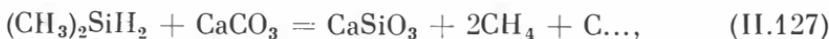
$$\Delta H^0 = -240,12 \text{ ккал/моль}; \Delta G^0 = -210,3 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg K_T = -22,67 + \frac{52658}{T}, \quad (\text{II.124})$$



$$\Delta H^0 = -189,52 \text{ ккал/моль}; \Delta G^0 = -199,85 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg K_T = 7,0 + \frac{41561}{T}, \quad (\text{II.126})$$



$$\Delta H^0 = -90,58 \text{ ккал/моль}; \Delta G^0 = -95,44 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg K_T = 3,29 + \frac{19864}{T}, \quad (\text{II.128})$$

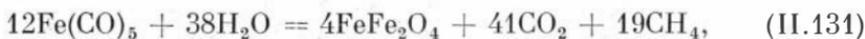


$$\Delta H^0 = 313,5 \text{ ккал/моль}; \Delta G^0 = 140,74 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg K_T = 127,56 - \frac{68750}{T}. \quad (\text{II.130})$$

Вполне естественно, что перебор вариантов синтеза минералов известковых скарнов в связи с многообразием форм элементоорганических соединений кремния можно было бы продолжать до бесконечности. Однако даже при анализе ограниченного числа приведенных реакций и соответствующих им уравнений констант равновесия вытекает вывод о высокой эффективности взаимодействия элементоорганических соединений, равновесных с силикатными и рудными расплавами, с карбонатными минералами вмещающих толщ в ореольной зоне интрузий. Положительные величины $\lg K_T$, вычисленные по уравнениям (II.122), (II.124), (II.126) и (II.128), свидетельствуют о принципиальной возможности реализации предложенного варианта образования силикатных минералов известковистых скарнов.

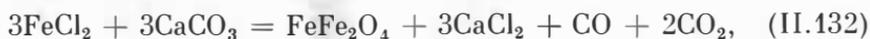
Не противоречит этому и схема образования магнетита в скарнах при взаимодействии летучих карбониллов железа с карбонатными минералами. При этом следует подчеркнуть, что по предложенной схеме, согласно уравнению (II.130), синтез скарнового магнетита может быть реализован при температурах, превышающих равновесную, равную в данном случае 266°C (539 K). Примечательно, что синтезу магнетита из летучих карбониллов в скарновой зоне может способствовать и обводненность вмещающих пород, приводящая к интенсивному разложению карбониллов железа:



$$\Delta G^0 = -891,0 \text{ ккал/моль}.$$

И наконец, при наличии в газовой фазе хлоридов двухвалентного железа не исключена возможность образования магнетита в скарнах как продукта взаимодействия этих хлоридов с кальциевыми

или магниевыми карбонатами замещаемых толщ:



$$\Delta H^0 = 52,21 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta G^0 = 28,2 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg K_T = 22,9 - \frac{12985}{T}. \quad (\text{II.133})$$

И здесь, как и в (II.129), равновесие реакции сдвигается вправо по уравнению (II.133) при температурах, превышающих 294°C.

Таким образом, очевидность равновесности восстановленных флюидов с силикатными и рудными расплавами, отсутствие в них воды, а также расчеты констант равновесия реакций взаимодействия металлоорганических соединений кремния, алюминия и железа с карбонатами магния, кальция и с водой, содержащейся во вмещающих толщах, свидетельствуют о том, что минералы как магнезиальных (форстерит, диопсид, шпинель и др.), так и известковых скарнов (андрадит, геденбергит, диопсид, волластонит, магнетит и др.) — наиболее естественные продукты этих реакций, ибо равновесие реакций в реальном интервале температур скарнообразования всегда сдвинуто вправо в направлении синтеза вышеперечисленных скарновых минералов.

В заключение хотелось бы обратить внимание на следующие специфические особенности скарного процесса. Во-первых, в связи с тем, что процессы скарнирования карбонатного субстрата протекают при относительно повышенных температурах, магматогенные восстановленные флюиды должны, вероятнее всего, иметь достаточно простой состав транспортируемых ими соединений при заметном содержании свободного водорода H_2 , окиси углерода CO и метана CH_4 . Следует предположить, что именно с помощью таких простых радикалов, как CH_3 , и таких лигандов, как CO , на магматической стадии возможна экстракция из силикатного расплава алюминия и кремния в виде элементоорганических соединений (например, в виде $(\text{CH}_3)_6\text{Al}_2$ и $(\text{CH})_2\text{SiH}_2$), а железа — в карбонильной форме $\text{Fe}(\text{CO})_5$, привнос которых в зону карбонатных контактов — достаточное условие для интенсивного протекания реакций скарнообразования.

Во-вторых, формирование в известковых контактах преимущественно безводных силикатных минералов (гранат-пироксеновых скарнов) может служить косвенным доказательством отсутствия воды в исходных скарнообразующих флюидах. Ее появление на поздних стадиях скарного процесса предпочтительнее всего связывать не только с окислением и разложением элементоорганических соединений с обособлением гидроксила, но и с той или иной степенью обводненности вмещающих пород, подвергающихся скарнированию. И, наконец, в-третьих, снижение температуры материнского интрузива — благоприятное условие для синтеза более сложных соединений предельных и непердельных углеводородов и, как следствие этого, усложнение состава скар-

нообразующего флюида, что в природных условиях выражается в усложнении минерального состава скарнов и сопутствующего им оруденения.

Однако в связи с возможным участием элементоорганических соединений в скарновом процессе среди хорошо известного набора силикатных и ферритных минералов в скарновых зонах мы вправе ожидать присутствия таких соединений, которые могли быть продуктами разложения исходных соединений скарнообразующего флюида. По мнению Р. М. Слободского [1981], таким минералом является графит. Его находки в скарнах Юго-Западного Памира, где он составляет до 10% объема породы [Соболев, 1972], а также в диопсидовых скарнах в ассоциации с кварцем в Юго-Западном Прибайкалье [Косалс, 1976] следует отнести к косвенным подтверждениям выдвигаемых положений.

Действительно, анализируя приводимые выше реакции образования скарновых минералов при взаимодействии восстановленных флюидов с карбонатными породами, нельзя не прийти к выводу о вероятности появления самородного углерода в составе скарновых парагенетических ассоциаций.

В одних случаях графит может быть продуктом химического взаимодействия восстановленных флюидов с карбонатными породами, как это проиллюстрировано реакциями (II.125) и (II.127). В других — образование углерода следовало бы связывать с углеводородами и окисью углерода, не только привносимыми в составе исходных флюидов, но и возникающими в зоне скарнообразования в качестве продуктов реакций минералообразования. В первом приближении механизм образования графита из углеводородов газовой фазы может быть подобен механизму образования пироуглерода [Геснер, 1972]. Согласно этому механизму, пироуглерод, имеющий структуру, близкую к кристаллической структуре графита, образуется в широком интервале температур (начиная от 600—700°C и выше) при термическом разложении метана, происходящем в результате прямого взаимодействия молекул метана с поверхностью.

Таким образом, не исключено, что самородный углерод мог образоваться наряду с силикатами, кварцем и рудными минералами в процессе скарнообразования.

И последнее. Образование на рудных месторождениях скарновых ореолов, которыми представлены зоны измененных пород, следовало бы связывать с деятельностью магматогенных восстановленных флюидов. В свете предлагаемой модели дорудные и пострудные скарновые ореолы рудных и в первую очередь железорудных месторождений, рудные тела которых образовались в результате внедрения и кристаллизации насыщенной восстановленными флюидами ферритной магмы (например, Аизасское месторождение Западного Саяна, Тейское месторождение Кузнецкого Алатау и др.), следует связывать с деятельностью восстановленных флюидов, отделяющихся как от кристаллизующейся ферритной магмы, так и от силикатной.

ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В ФЕРРИТООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ

Анализируя данные по титаномагнетитовым и ильменитовым залежам в габбро, норитах и анортозитах, Г. Шнейдерхен [1958] подчеркивал, что рудные тела, как правило, имеют неправильную шпирообразную форму, образуют жильные массы, пластообразные залежи и неправильные линзы. Эти тела залегают в центральных частях интрузивных тел, не имеют резких границ и постепенно переходят в окружающую породу. Основным определяющим фактором концентрации руды в титаномагнетитовых месторождениях, по мнению Г. Шнейдерхена [1958], является кристаллизационная дифференциация на магматической стадии процесса. В ряде случаев Г. Шнейдерхен считает, что есть все основания предполагать существование самостоятельных рудных магм, которые рассматриваются как «выделения при расщеплении в жидком состоянии», аналогичные 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.

А. Е. Ферсман [1958], обобщая материалы по поведению железа и титана в геохимических процессах, подчеркивал, что трехвалентное железо подобно алюминию обладает способностью вместе с кислородом образовывать комплексные анионы $[\text{Fe}_2\text{O}_4]^{2-}$, входящие в состав ферритов и титаномагнетитов, и анионы $[\text{FeO}_4]^{5-}$, 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 $[\text{Fe}_2\text{O}_4]^{2-}$ и более редкие анионы $[\text{FeO}_4]^{5-}$, аналогичные аниону $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Причину же образования комплексных анионов А. Е. Ферсман видел как в процессе окисления (соединения Fe^{2+} , например, переходят в Fe^{3+} , $[\text{Fe}_2\text{O}_4]^{2-}$ или в $[\text{FeO}_4]^{5-}$), так и в процессе перевода части амфотерных катионов в комплексные анионы при избытке щелочных катионов кальция, натрия, калия и др. (например, Al^{3+} , Ti^{3+} и Fe^{3+} в анионы $[\text{AlO}_4]^{5-}$, $[\text{TiO}_3]^{2-}$ и $[\text{Fe}_2\text{O}_4]^{2-}$ 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 эквам, в фазы позднейших телекристаллизаций, — таково превращение циркона в цирконосилкаты

кальция и натрия, образующиеся в остаточных пегматитах, превращение FeO и Fe_2O_3 в $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{FeO}_4]^{5-}$ — магнетит, особенно нейтрального TiO_2 в $[\text{TiO}_3]^{2-}$ типа ильменита, с выпадением последнего в конце процесса кристаллизации габброидных магм; очень характерна роль Ti , который способствует образованию титаномагнетита, перемещая последний, согласно агпаитовому процессу, к конечной стадии магматической кристаллизации. Отсюда — характерное приурочивание именно титаномагнетита к щелочным магмам большой основности и превращение Fe_2O_3 еще далее в $[\text{FeO}_4]^{5-}$, что ведет к образованию эгриновой молекулы и т. д.» [Ферсман, 1958, с. 416—417]. Таким образом, именно процессам окисления и переводу части амфотерных катионов в комплексные анионы при росте щелочности системы, приводящим к появлению в системе нового типа комплексных анионов, А. Е. Ферсман придавал особое значение. Он утверждал, что преобразование атома из катиона в комплексный анион обуславливает, очевидно, двойственную природу этих ионов как в природных расплавных системах, так и в растворах. Приведенный выше расчетный материал по физико-химическим основам процессов ферритизации подтверждает правильность основных положений А. Е. Ферсмана, характеризуя причинно-следственные связи в магматических процессах. Именно 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.

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 [1958] показал, что железо на этой стадии исключительно двухвалентное, близкое по энергетическим показателям к магнию, сопровождает его, замещая и дополняя вместе с ионами скандия, никеля, кобальта и двухвалентного марганца. В данном случае нормальный 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 небольшие выделения магнетита в ранних фазах процесса не меняют положения: основные магмы, несмотря на свое богатство железом, крупных месторождений металла не дают.

Последующее эволюционное развитие процесса кристаллизации, по мнению А. Е. Ферсмана, должно приводить к накоплению в остатке и одновременному отделению летучих компонентов, куда относятся большинство летучих анионов, галоиды и ряд комплексных анионов (CO_3^{2-} , $[\text{TiO}_4]^{4-}$, $[\text{FeO}_4]^{5-}$ и др.). Именно вынос этих компонентов, как полагает А. Е. Ферсман, ведет к увеличению числа сильных щелочных компонентов. Избыток сильных щелочных катионов для равновесной системы приводит

к 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 в системе титана в форме $[\text{TiO}_3]^{2-}$, $[\text{Ti}_2\text{O}_4]^{2-}$ и $[\text{TiO}_4]^{5-}$ облегчает образование таких комплексных ионов железа, среди которых наиболее вероятны $[\text{Fe}_2\text{O}_4]^{2-}$, $[\text{FeO}_4]^{4-}$, $[\text{FeO}_4]^{5-}$. 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 [Ферсман, 1958].

Не вдаваясь в критический анализ правомерности подобной трактовки А. Е. Ферсманом генезиса крупнейших месторождений магнитных железняков и магнетитовых и титаномагнетитовых месторождений, нам хотелось бы обратить внимание на одну 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 монокситов, сиенитов, нефелин-сиенитовых и гранитных пород. Доказывая правомерность подобного подхода, А. Е. Ферсман [1958] приводит материалы, свидетельствующие о том, что 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 агпайтовым, лежит избыток щелочей-катионов по отношению к Al_2O_3 , ведущий к позднему выделению цветных соединений — образованию агпайтовых щелочных пород с эгирипом и к контактному накоплению в остаточном процессе магнетита. «Ранняя кристаллизация известных соединений замещается поздней остаточной кристаллизацией соединений с железом и титаном. Правило Розенбуша оборачивается в обратный по последовательности ряд, изменяется и последовательность рядов Боуэна, объясняются разногласия с требованиями очистки магматического раствора от железа (Фогт). Месторождения железных руд получают в результате не обычных законов кристаллизации, а их нарушения громоздкими комплексными железными анионами» [Ферсман, 1958, с. 431]. Именно с порядком кристаллизации магм, в которых $\text{K} + \text{Na} > \text{Al}$ (агпайтовый порядок кристаллизации) А. Е. Ферсман связывал образование магнетитовых и в особенности титаномагнетитовых залежей. Он под-

черкивал, что агпаитовый порядок наблюдается не только в породах нефелин-сиенитового ряда, но и в некоторых породах габброидного ряда. В них магнетит и особенно титаномагнетит нередко выделяются с рядом известных компонентов в конце процесса кристаллизации, образуя даже жильные месторождения титаномагнетитов.

Легко видеть, что причину специфичности хода кристаллизации следует искать либо в увеличении общей щелочности системы, либо в росте P_{O_2} системы, способствующих и предопределяющих появление в расплавной системе нового типа анионов — феррит-ионов. А. Е. Ферсман, полагая, что энергия решеток 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, вероятно, можно сделать вывод (учитывая и выполненные выше расчеты), что месторождения магнетитов и титаномагнетитов, генетически связанные с габброидами, обязаны своим происхождением, прежде всего, ассимиляции магмой воды и водосодержащих минералов вмещающих пород, повышению парциального давления кислорода в процессе деполимеризационных процессов, предопределивших переход двухвалентного железа силикатов в трехвалентное железо ферритов. Месторождения же магнетитов и титаномагнетитов, генетически связанные с магмами щелочного ряда, возникают преимущественно в результате высокой активности щелочей, резко повышающих общую окислительную способность системы и обуславливающую при общей высокой активности иона O^{2-} окисление двухвалентного железа силикатов до трехвалентного с образованием крупных феррит-ионов $Fe_2O_4^{2-}$, перемещая элемент (железо) к концу процесса кристаллизации.

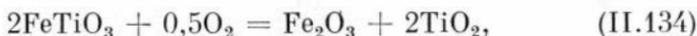
В свете вышеизложенного следует также признать вероятным формирование титаномагнетитовых месторождений, генетически связанных с габброидами, в результате ассимиляции габбровой магмой вмещающих интрузию карбонатных толщ. В этом случае усиление окислительных свойств габброидного расплава должно определяться 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 и моноокись углерода как побочные продукты ферритного процесса, выделяясь при разложении карбоната кальция, насыщают расплавную систему вплоть до выделения в виде свободной газовой фазы, создавая этим своеобразную газовую атмосферу и регулируя процессы ассимиляции габброидным расплавом карбонатного материала.

Учитывая вышеизложенный материал по процессам ферритизации силикатных расплавов, проанализируем с термодинами-

ческих позиций характер поведения железа и титана в магматических ферритообразующих системах.

Как известно, максимальным содержанием железа характеризуются ультрабазиты, где присутствует двухвалентное железо, стремление которого к образованию устойчивых силикатных соединений проявляется на ранних стадиях кристаллизации расплавов и эволюции флюидных систем. Устойчивость соединений энергетически сильных ионов двухвалентного железа в гипербазитах, как это было показано выше, предопределяется 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 трехвалентного железа. В отличие от железа титан в гипербазитовых образованиях присутствует преимущественно в четырехвалентной форме, ибо окисление двух- и трехвалентного титана может осуществляться уже при предельно низких величинах P_{O_2} .

Как показано выше, в природных силикатных расплавах в широком интервале температур титан должен присутствовать в соединениях в четырехвалентной форме, ибо равновесная величина P_{O_2} реакций (I.2) и (I.3) значительно ниже величин P_{O_2} , задаваемых термической диссоциацией соединений базитовых и гипербазитовых магм. В изверженных горных породах четырехвалентный титан входит в состав таких минералов, как рутил, ильменит и титаномагнетит. Нетрудно видеть, что 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



для которой

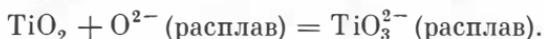
$$\lg K_T = -6,77 + \frac{12,698}{T}, \quad (II.135)$$

$$\lg P_{O_2} = 13,54 - \frac{25,396}{T}. \quad (II.136)$$

По уравнению (II.136) находим, что разложение ильменита при 1100 и 1200°C произойдет лишь в случае, когда величина P_{O_2} будет превышать величины соответственно $10^{-4,96}$ и $10^{-3,7}$ атм, контролируясь реакцией перехода (окисления) двухвалентного железа до трехвалентного. Этими же величинами, как мы знаем, контролируется устойчивость магнетита в магматических силикатных расплавах.

В связи с тем, что TiO_2 — кислотный окисел, его поведение и растворимость в окисных силикатных расплавах в первую оче-

редь должны зависеть в целом от щелочности системы, контролируясь концентрацией ионов O^{2-} (в силикатных расплавах).



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

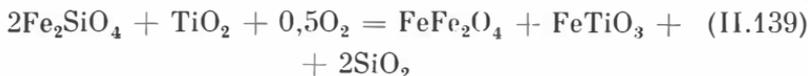
Системы, богатые слабыми основаниями и в первую очередь соединениями двухвалентного железа, следует признать потенциально благоприятными для концентрирования титана в виде железосодержащих минералов титана (ильменит, титаномagnetит и др.) при условии, что величина P_{O_2} системы еще недостаточна для перевода всего железа в трехвалентное состояние. При этом характерной особенностью процесса следует признать реакции разложения железистых силикатов, в ходе которых титан должен вытеснять кремний из силикатов. Как следует из реакции



$$\lg K_T = 0,37 + \frac{670}{T}, \quad (II.138)$$

появление TiO_2 активизирует разложение железистых силикатов и способствует образованию ильменита и появлению в системе свободной кремнекислоты. Расчет константы равновесия по уравнению (II.138) убеждает 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 затормаживать процессы разложения железистых силикатов, тогда как повышение активности TiO_2 — активизировать их.

К сожалению, низкие величины константы равновесия по (II.138)* свидетельствуют о низкой скорости течения реакции. Процесс значительно активизируется, если одновременно с появлением наличием в системе TiO_2 происходит частичное окисление двухвалентного железа или силикатов до трехвалентного, предопределяя обогащение системы феррит-ионом $Fe_2O_4^{2-}$. В итоге разложение железистых силикатов в присутствии TiO_2 и при росте P_{O_2} должно обеспечить обогащение системы магнетитом, ильменитом и кремнекислотой:



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

$$\lg K_T = -5,85 + \frac{14200}{T}, \quad (\text{II.140})$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = 11,70 - \frac{28400}{T}. \quad (\text{II.141})$$

Анализ уравнения (II.140) показывает, что равновесие реакции должно быть сдвинуто вправо, а из уравнения (II.141) петрудно определить, что интенсификация процесса на магматической стадии (1100—1200°C) предопределяется увеличением P_{O_2} до $10^{-9,0}$ — $10^{-7,6}$ атм соответственно.

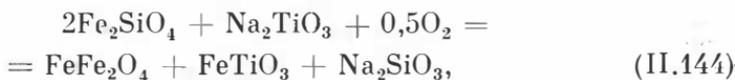
Таким образом, полученные результаты убеждают нас в том, что образованию парагенезиса ильменит-магнетит (титаномагнетит) и появлению свободной кремнекислоты в системе весьма активно способствует рост окислительных свойств системы, что активизирует процессы ферритизации на магматической стадии. В качестве примера разберем реакцию взаимодействия железистых силикатов со щелочными титанатами, которые могут присутствовать в магматических расплавах повышенной щелочности. В общем случае реакция их взаимодействия может быть представлена в следующем виде:



$$\lg K_T = 0,97 - \frac{10871}{T}. \quad (\text{II.143})$$

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 на магматической стадии процесса.

Иначе обстоит дело, когда присутствие щелочных титанатов в пределах железосодержащих толщ осложняется процессами ферритизации железистых силикатов. В этом случае создаются необходимые условия для разложения железистых силикатов и синтеза ильменит-магнетитового (титаномагнетита) парагенезиса совместно с щелочными силикатами. Равновесие реакции резко сдвигается вправо, что иллюстрируется реакцией (II.144) и уравнением (II.136).



$$\lg K_T = -5,48 + \frac{14798}{T}, \quad (\text{II.145})$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = 10,96 - \frac{29596}{T}. \quad (\text{II.146})$$

Расчет по уравнению (II.146) позволяет установить, что даже на магматической стадии процесса (1100°C), если величина P_{O_2} системы превышает $10^{-10,58}$ атм, следует ожидать активного взаимодействия щелочных титанатов с железистыми силикатами, их раз-

ложение 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.

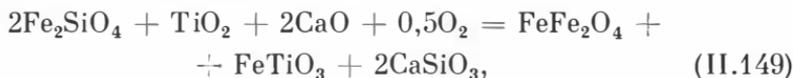
Высокие содержания окиси кальция в системе (CaO — донор свободных ионов кислорода O^{2-}) — благоприятный фактор для связывания титана в виде кальциевых титанатов, и для появления таких устойчивых ассоциаций, как магнетит + ильменит + перовскит. Проанализируем реакцию:



$$\lg K_T = 0,13 + \frac{4310}{T}. \quad (\text{II.148})$$

Уравнение (II.148) позволяет утверждать, что в широком интервале температур равновесие реакции должно быть сдвинуто вправо.

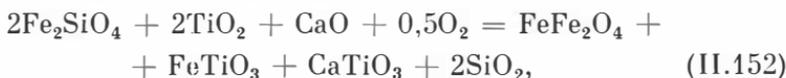
Как и в случае со щелочными окислами, обогащение системы окисью кальция параллельно с ростом P_{O_2} — одно из благоприятных условий для разложения железистых силикатов, интенсификации процессов ферритизации и появления в системе наряду с железистыми и кальциевыми титанатами магнетита, кальциевых силикатов 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 образования ассоциации магнетит + ильменит + кальциевый силикат:



$$\lg K_T = -5,87 + \frac{23520}{T}. \quad (\text{II.150})$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = 11,74 - \frac{47040}{T}. \quad (\text{II.151})$$

Вторая — условия появления ассоциации магнетит + ильменит + перовскит + свободная кремнекислота



$$\lg K_T = -5,7 + \frac{17100}{T}, \quad (\text{II.153})$$

$$\lg P_{\text{O}_2} = 11,4 - \frac{34200}{T}. \quad (\text{II.154})$$

Как для реакции (II.149), так и (II.152) равновесие в стандартном состоянии в широком интервале температур сдвинуто вправо, о чем свидетельствуют расчеты констант равновесия этих реакций по уравнениям (II.150) и (II.153).

В свою очередь, вычисление равновесных величин * P_{O_2} по уравнениям (II.151) и (II.154) дает возможность убедиться в том, что они значительно ниже величин P_{O_2} , равновесного с силикатными расплавами кислого, щелочного и основного составов. Это позволяет утверждать, что при наличии окислов четырехвалентного титана и окиси кальция в расплавных системах следует ожидать их существенного перерождения с обогащением системы ферритами и титанатами с освобождением части кремнекислоты и частичного связывания ее в виде кальциевых силикатов.

Подводя итоги вышеизложенному, хотелось бы обратить внимание на ряд принципиальных моментов, характеризующих геохимию титана и железа на магматической стадии процесса.

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 равновесной 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, $Na_2Fe_2O_4$, Na_2TiO_3 и др.). И чем выше содержание в породе щелочей, тем, естественно, должна быть выше вероятность обогащения расплавной системы легкоплавкими и высокоподвижными комплексными соединениями, такими как щелочные ферриты, титанаты, силикаты, алюминаты и т. д. В связи с их легкоплавкостью и специфическими физическими свойствами (вязкость, поверхностное натяжение, плотность и др.) следует ожидать их кристаллизацию на поздних этапах эволюции магматического очага с последующей концентрацией железа и титана в виде магнетитовых и титаномagnetитовых месторождений. Однако этот процесс характерен лишь для пород повышенной щелочности: гранитных и нефелин-сиенитовых пород, сиенитов, монцопитов. Иными словами, концентрирование железа и титана возможно лишь для пород, образованных в ходе эволюционного развития щелочных, кислых или отчасти средних магм, богатых щелочными компонентами или содержащих их в заметных количествах. Становится понятным, почему в ходе кристаллизации ультраосновных и отчасти основных пород, богатых железом, железо и титан не концентрируются.

Однако если возможна ассимиляция этих пород или их контактное взаимодействие с магмами повышенной щелочности, то процесс взаимодействия при общем высоком фоне щелочных компонентов могут и должны привести к перегруппировке железа и титана с появлением магнетитовых и титаномagnetитовых залежей.

* Например, согласно уравнению (II.132) при $1100^\circ C$ равновесная величина $P_{O_2} = 10^{-22,52}$ атм, при $1200^\circ C$ $P_{O_2} = 10^{-20,19}$ атм. По уравнению (II.135) равновесные величины P_{O_2} соответственно больше ($10^{-13,51}$ и $10^{-11,82}$ атм.).

ОПИСАНИЕ НЕКОТОРЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ МАГНЕТИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Глава I

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Приступая к описанию геологических объектов с магнетитовым оруденением, еще раз обратим внимание на главную закономерность развития процесса ферритизации силикатных расплавов: перерождение силикатных расплавов с их последующей дифференциацией на собственно силикатную и рудную ферритную части предопределяется взаимодействием или ассимиляцией магматическими расплавами воды, окислов и солей щелочных и щелочно-земельных металлов. Таким образом, уже на магматической стадии силикатные расплавы становятся рудогенерирующими. Последующее развитие ферритообразующей расплавной системы с учетом ликвационных явлений и постмагматических процессов приводит лишь к усложнению первичной картины становления рудно-магматического комплекса. Иными словами, если интрузия была рудогенерирующей по магнитному железнюку, то практически все железо перешло или должно было перейти в потенциально ферритную фазу уже на магматической стадии. При таком подходе к трактовке генезиса магматогеинного магнетита железорудных месторождений рудные магнетитовые тела следовало бы относить к коагматам магматических комплексов изверженных горных пород. В этом случае термин «магнетитит» приобретает вполне определенный генетический смысл так же, как такие морфологические термины, как дайка, интрузивная залежь и ряд других, применяемых при описании рудных тел магнетитовых железорудных месторождений.

Следует также подчеркнуть, что процессы ферритизации железистых силикатов характерны не только для силикатных расплавов. Весьма активно протекает этот процесс при гидратации железо-магнезиальных силикатов в твердом состоянии и в особенности при серпентинизации ультрабазитов. В этом случае, как мы видим, реализуется одна из моделей процесса ферритизации, протекающего в результате взаимодействия железо-магнезиальных силикатов с водой. Детальные исследования ферритной фазы в

серпентинитах Чукотки и Камчатки [Банников и др., 1980] позволили получить информацию для расшифровки и уточнения физико-химических условий, при которых происходили процессы ферритизации и серпентинизации ультрабазитов Усть-Бельского (Чукотка), п-ова Камчатский Мыс, о-ва Карагинского и Гальмозанского массивов (Камчатка). На основании изучения содержания элементов-примесей в минералах ферритной фазы был сделан вывод о том, что при ферритизации железо-магнезиальных силикатов основная масса элементов-примесей в так называемом вторичном магнетите, как правило, унаследована из силикатов, подвергшихся разложению. Разберем этот вопрос более детально.

Действительно, магнетиты в серпентинитовых массивах являются обязательной минеральной фазой. Средние содержания магнетита в серпентинитах обычно составляют 3—5 все.%, достигая 12—15 вес.% в полностью антигоритизированных породах, что свидетельствует о практически полном переходе железа из силикатной фазы в ферритную. Ни у кого не вызывает сомнения тот факт, что образование ферритной фазы в ультрабазитах связано с процессами серпентинизации и, естественно, ферритизации, при которых в присутствии воды гидратация железо-магнезиальных силикатов приводит к их распаду на серпентин и рудную ферритовую фазу.

Всего было изучено 35 образцов различных серпентинитов из четырех ультраосновных массивов и выполнен 101 микрозондовый анализ (микрозонд $ms = 46$ фирмы «Камека», аналитик В. Н. Королук, ИГиГ СО АН СССР). Для нас наибольший интерес представляли исследования образцов, в которых магнетит был образован исключительно за счет первичных железо-магнезиальных силикатов.

Пределы колебаний и средние значения содержаний

Окисел	Массив							
	Усть-Бельский				п-ова Камчатский Мыс			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Fe ₂ O ₃	4	68,53—69,08	68,88	0,17	6	68,79—70,17	69,38	0,45
FeO		29,87—30,72	30,25	0,25		27,54—30,17	29,19	0,85
Cr ₂ O ₃		0,02—0,66	0,40	0,25		0,01—0,36	0,23	0,14
Al ₂ O ₃		0,02—0,06	0,05	0,02		0,00—0,06	0,03	0,02
MgO		0,18—0,62	0,43	0,17		0,40—2,20	1,00	0,83
TiO ₂		0,00—0,12	0,05	0,05		0,00—0,17	0,06	0,05
NiO		0,02—0,020	0,14	0,06		0,06—0,16	0,12	0,05
CoO		0,02—0,06	0,05	0,01		0,02—0,06	0,04	0,01
С у м м а . . .			100,25				100,05	

Примечание. 1 — число анализов, n; 2 — пределы колебаний содержания,

Под микроскопом дисперсные магнетиты в изученных нами серпентинитах представлены мелкими (доли миллиметра), чаще неправильной формы, реже клиновидными зернами, приспособленными к структуре вмещающего их серпентина. Оптически отдельные мелкие частицы совершенно однородны.

Результаты микрозондирования магнетитовых зерен показали, что содержания в них таких элементов-примесей, как хром, алюминий, магний, титан, никель и кобальт, очень небольшие и в окисной форме в сумме редко превышают 1—1,5 вес. % (табл. 5). Магнетит сначала выделялся в местах разложения оливина в виде мелкой сыпи, которая по мере продолжения процесса обособлялась в виде жилок и вытянутых цепочечных скоплений. Анализируя результаты микрозондирования (см. табл. 5), хотелось бы обратить внимание на содержание в магнетите окислов титана и магния. Как и следовало ожидать, при ферритизации и серпентинизации ультрабазитов содержание двуокиси титана в магнетите не превышает его содержания в исходных породах (см. табл. 2). Отсюда следует вывод о том, что если бы процессы ферритизации ультрабазитов протекали в расплавной системе, то и в этом случае содержание двуокиси титана не превышало бы его содержания в магнетитах из серпентинизированных массивов. Поэтому низкие содержания двуокиси титана в магнетитовых рудах не доказывают гидротермально-метасоматическую природу магнетитовых залежей, а скорее всего указывают на низкие содержания двуокиси титана в субстрате или расплаве, подвергшихся процессам ферритизации.

В свою очередь, наличие окиси магния в ферритной фазе свидетельствует о том, что при возрастании окислительных свойств ферритообразующей системы появление в ней магномагнетита и

Таблица 5

окислов в магнетитах из серпентинитов Чукотки и Камчатки

Массив							
о-ва Карагинского				Гальмознанский			
1	2	3	4	1	2	3	4
13	68,91—68,85	69,18	0,21	10	68,75—69,30	69,08	0,17
	28,04—31,01	30,17	0,71		29,40—30,76	30,28	0,40
	0,00—0,16	0,03	0,03		0,00—0,03	0,02	0,01
	0,00—0,11	0,02	0,02		0,00—0,02	0,00	—
	0,02—1,95	0,58	0,42		0,05—0,88	0,37	0,26
	0,00—0,20	0,04	0,04		0,00—0,37	0,10	0,09
	0,02—0,08	0,05	0,02		0,01—0,46	0,19	0,15
	0,01—0,09	0,04	0,03		0,03—0,10	0,07	0,03
		100,11				100,11	

А; 3 — среднее содержание, x; 4 — стандартное отклонение, $\pm \sigma$

даже магнезиоферрита — закономерный итог реакций ферритизации в системах, богатых не только железом, но и магнием [Павлов, 1967; Павлов, Ревердатто, 1965].

Таким образом, исследование ферритной фазы (магнетит — магнемагнетит), образовавшейся за счет гидратации и распада железо-магнезиальных силикатов на фоне повышения окислительных свойств системы, обогащенной водой, подтверждает правомерность вывода о неизбежности и однонаправленности процесса ферритизации и серпентинизации, главными конечными продуктами которых должен быть магнетит — серпентиповый парагенезис.

Г л а в а II

АНЗАССКОЕ МАГНЕТИТОВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ (ЗАПАДНЫЙ САЯН)

Анзасское железорудное магнетитовое месторождение — это месторождение, рудные тела и рудные порфиры которого являются комагматами крупного габбро-альбититового интрузивного комплекса. Следует подчеркнуть, что пространственная и генетическая связь оруднения с габбро-альбититовым комплексом ни у кого из исследователей не вызвала сомнения; существовали лишь различия в трактовке процесса рудоотложения. Помимо традиционной точки зрения, связывающей постмагматический генезис магнетитового оруднения со щелочным метасоматозом [Богацкий, Курцерайте, 1966], появились данные, свидетельствующие о магматическом генезисе магнетитовых руд и рудных порфиров, широко развитых в пределах распространения пород габбро-альбититового интрузивного комплекса [Долгушин, 1974].

Изучение пород и руд района трех основных участков Анзасского месторождения (собственно Анзасский, или участок р. Безымянки, Шамансукский и Тарташский) с учетом физико-химических исследований рудно-магматических систем и экспериментальных данных подтвердило магматический генезис основной массы магнетитовых руд и рудных порфиров, а также позволило отнести рудные магнетитовые тела и рудные порфиры к комагматам габбро-альбититового комплекса, внедрение и становление которого сопровождалось аутометасоматическими и метасоматическими процессами. Разберем эти вопросы подробнее.

Наиболее детально рудоносный габбро-альбититовый магматический комплекс района Анзасского месторождения был изучен и описан Г. В. Поляковым и др. [1960]. По данным этих исследователей, Анзасская зона располагается в северо-западном крыле Западно-Саянского синклиория, протягиваясь в северо-восточном направлении вдоль северной границы Джебашского горст-

антиклинального выступа. В геологическом строении района участвуют породы докембрийской и кембрийской метаморфических голщ, в составе которых, что очень важно для понимания процесса рудогенерации, присутствуют не только карбонатные породы, но и различные сланцы, содержащие порообразующие амфибол, альбит и кальцит.

Габбро-альбититовый комплекс и генетически с ним связанная Анзасская группа железорудных месторождений локализируются внутри Анзасской глубинной тектонической зоны разлома, существовавшей довольно длительное время — предположительно от нижнего кембрия до девона. По мнению Г. В. Полякова и др. [1960], именно в этом возрастном интервале размещаются и проявленные в зоне интрузивные образования района: 1) древняя ультраосновная и основная интрузия пижнекембрийского возраста и 2) рудоносный габбро-альбититовый комплекс.

Древняя ультраосновная и основная интрузия не рудоносна, но ее характерная особенность — широкое развитие процессов серпентинизации и ферритизации, в ходе которых происходит разложение железо-магнезиальных силикатов при их взаимодействии с водой и превращение перидотитов и дунитов в серпентиниты и серпентинсодержащие кристаллические породы с тонкодисперсным магнетитом. Таким образом, и здесь мы сталкиваемся с основной физико-химической закономерностью — неравновесностью системы железо-магнезиальный силикат + вода, — взаимодействие которых в широком интервале температур (процесс ферритизации и серпентинизации) должно приводить к образованию нового устойчивого парагенезиса серпентин + магнетит, что, как мы видим, наблюдается в природных условиях. В более широком плане данное наблюдение подтверждает ранее сделанный вывод о том, что интрузивные магматические комплексы, для которых железо-магнезиальные силикаты являются характерными порообразующими минералами, по своей физико-химической природе не могут считаться водогенерирующими (растворогенерирующими). В исключительных случаях отделение избыточного водного флюида от силикатного расплава или его раскристаллизованной части можно допустить лишь после полного прекращения процессов ферритизации и гидролиза железо-магнезиальных силикатов, проявляющихся в природных объектах как автосоматические или автосоматические процессы (магнетитизация, амфиболизация, серпентинизация, оталькование и др.).

В отличие от древней интрузии рудоносный габбро-альбититовый интрузивный комплекс в значительно меньшей степени подвергнут автосоматическим (и автосоматическим) изменениям. Как уже сказано выше, перспективный по железорудности габбро-альбититовый интрузивный комплекс пространственно приурочен к Анзасской тектонической зоне (рис. II.11, II.12). Протяженность зоны, в которой проявлена габбро-альбититовая интрузия, составляет около 15 км при ши-

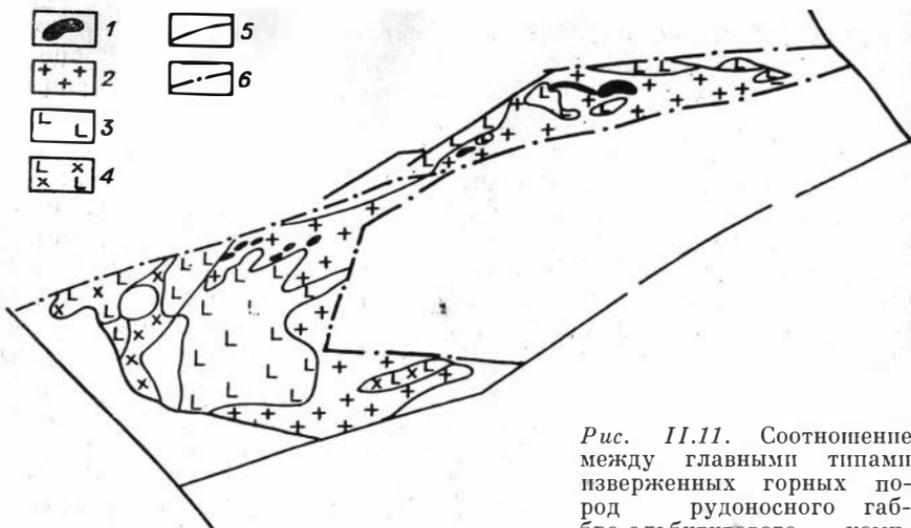


Рис. II.11. Соотношение между главными типами изверженных горных пород рудоносного габбро-альбититового комплекса

[по Г. В. Полякову и др., 1960] в районе Анзасского магнетитового месторождения.

1 — магнетитовые штоки и дайки; 2 — альбититы (натровые сиениты); 3 — габбро; 4 — альбитизированное габбро; 5 — дизъюнктивные границы; 6 — зоны дробления.

рине от 1,0 до 3,5 км. По мнению Г. В. Полякова и соавторов [1960], следует выделить два интрузива: Тарташский и Анзасский.

Анзасский интрузив залегает среди пород кембрийской метаморфической толщи. По его северо-западной границе с вмещающими породами прослеживаются трахитоидные амфиболизированные габбро, которые на водоразделе рек Шамансук и Правая Безымянка образуют неправильной формы крупные тела (750 × 750 м), залегающие в пределах развития альбититов и альбитит-порфиров. Большая часть Анзасского интрузива сложена среднезернистыми альбититами и альбитит-порфирами, которые к юго-западу распространены в виде даек различной мощности.

Тарташский интрузив в плане имеет слегка вытянутую форму с общей протяженностью 5—6 км при ширине 3,5 км. Центральная часть интрузива сложена трахитоидными среднезернистыми габбро, рассеченными дайкообразными телами меланократовых неравномерно-зернистых габбро. В периферических частях интрузива развиты дайки альбит-порфиров. В северной ветви интрузива с габбро контактируют мелкие тела среднезернистых кварцевых альбититов (натровых сиенитов).

В целом [Поляков и др., 1960] габбро-альбититовый комплекс характеризуется значительным петрографическим разнообразием. В его составе выделяются: трахитоидные габбро, неравномерно-зернистое габбро, оливинное мелкозернистое габбро, среднезернистые кварцевые альбититы (натровые сиениты), кварцевые и бескварцевые альбитит-порфиры, продукты постмагматической

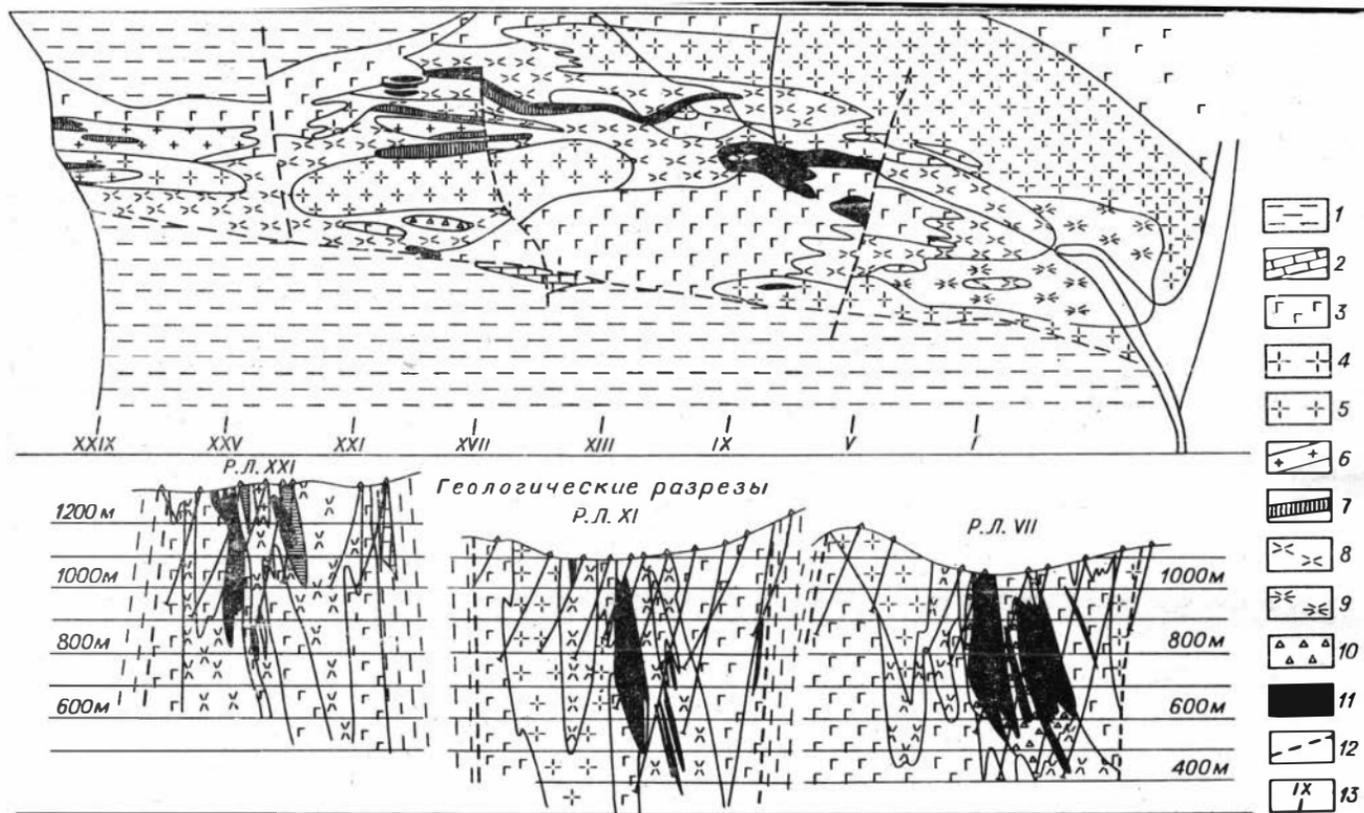


Рис. 11.12. Схема Анзасского магнетитового месторождения [по С. С. Долгушину, 1974].

1 — эффузивы основного и кислого состава, кварциты; 2 — известняки; 3 — габбро; 4, 5 — натровые сиениты; 6 — альбит- и сиенит-порфиры; 7 — магнетитовые альбитофиры (рудные порфиры); 8 — магматические альбитофиры (дайки, штоки), альбититы и магнетит-скарновые породы стадии магматического замещения; 9 — альбитизированные породы вмещающей толщи; 10 — брекчии; 11 — магнетитовые руды; 12 — главные тектонические нарушения; 13 — разведочные линии.

деятельности существенно альбититового состава, мелкозернистые и порфиroidные кварцевые и бескварцевые альбититы.

В связи с появлением новых материалов [Долгушин, 1974], свидетельствующих о тесной генетической связи магнетитовых руд и магматических производных габбро-альбититового комплекса, была выделена группа первично-магматических пород — магнетитовые альбитофиры, или рудные порфиры. Согласно данным С. С. Долгушина [1974], они представляют собой интрузивные образования с первично-магматическими концентрациями магнетита как порообразующего минерала и являются связующим звеном между интрузивно-магматическими породами габбро-альбититового комплекса и рудами, в первую очередь их альбит-магнетитовыми разновидностями. Исследования автора и полученные при этом выводы совпадают с выводами С. С. Долгушина.

Действительно, рудные порфиры в западной части месторождения, а также на Шамансукском участке, где они наиболее широко развиты, являются как бы вмещающими породами для рудных тел и залежей, имеющих преимущественно дайко-, линзообразную и более сложную форму, отвечая конфигурациям интрузивных тел, внедрение исходного расплава которых вследствие высокой жидкотекучести (низкой вязкости) как бы «проявляло» структурно-тектонический рисунок участка рудоотложения. Протяженность даек и штокообразных тел рудных порфиров недостаточно выяснена. Рудные порфиры Западной зоны Анзасского месторождения образуют сближенные полосы шириной 30—60 м при протяженности их до 200—250 м. В ряде мест сближенные дайки рудных порфиров достигают мощности до десятка метров. Наряду с дайками имеются мелкие изометричные штоки рудных порфиров, переходящие в штокверково-брекчиевые зоны, особенно характерные для приконтактных частей с рудными телами.

Изучение рудных порфиров под микроскопом показало, что вкрапленники представлены альбитом от № 2 до № 10, имеют правильную таблитчатую форму с прямолинейными ограничениями без следов коррозии со стороны основной массы. Основная масса мелкозернистая, с многочисленными микролитами и всегда в той или иной степени трахитоидная. Устанавливается альбитовый состав микролитов и межмикролитовой основной массы, лишь иногда содержащий незначительное количество кварца.

В строении основной массы рудных порфиров кроме альбита участвует магнетит, повышенные содержания которого определяют развитие сидеронитовых структур, аналогичных тем, которые были описаны В. В. Велинским [1968] при характеристике кембрийского вулканизма Западного Саяна. При более высоком содержании в рудном порфире магнетита (до 70—80%) эти породы приближаются по составу к порфиroidным альбит-магнетитовым рудам, распространенным в рудных телах Анзасского месторождения.

Порфиroidные альбит-магнетитовые руды отмечены на месторождении на глубоких горизонтах и преимущественно там же,

где и рудные порфиры. По данным С. С. Долгушина [1974], их химико-минералогический состав и структурно-текстурные особенности почти тождественны разновидностям рудных порфиров с высоким содержанием магнетита. И хотя прямых взаимоотношений альбит-магнетитовых руд с рудными порфирами не установлено, основываясь на идентичности их состава, структурно-текстурных особенностей и наличии промежуточных разностей по содержанию магнетита, С. С. Долгушин приходит к выводу об однотипности этих образований, представляющих собой продукты кристаллизации рудно-силикатного расплава, в разной степени обогащенного магнетитом. Как будет показано ниже, при анализе физико-химической модели Анзасского месторождения, данный вывод — наиболее правдоподобный и наименее уязвимый как с общегеологических, так и с термодинамических позиций.

Следует подчеркнуть, что все исследователи Апзасского месторождения к бесспорно интрузивным породам габбро-альбититового комплекса, кроме габбро, относят широко распространенные в рудном поле альбитит-порфиры [Богацкий, Курцерайте, 1966; Поляков и др., 1960; Поляков, 1971; и др.]. Эти породы образуют типичные секущие дайковые тела и обладают отчетливо выраженными структурами магматических дайковых пород. В общей истории габбро-альбититового комплекса альбитит-порфиры вместе с другими породами альбитового состава рассматриваются как продукты дифференциации габброидной магмы, а магнетитовое оруденение непосредственно связывается с внедрением альбитит-порфиров [Поляков и др., 1960; Богацкий, Курцерайте, 1966; и др.]. Таким образом, очевиден факт насыщения исходной габброидной магмы соединениями щелочных металлов и в первую очередь окислами и галогенидами натрия. В данном случае трудно однозначно решить вопрос об источнике щелочных металлов и о путях и формах их перемещения к очагу габброидной магмы. Не исключено, что насыщение габброидной магмы происходит с помощью интрателлурических флюидов. Однако более реальны процессы ассимиляции исходной магмой карбонатных пород, соленосных отложений, а также алюмосиликатных пород, богатых щелочами. Ясно одно (состав габбро-альбититового комплекса подтверждает это): на начальных стадиях эволюции силикатного расплава в магме находилось значительное количество соединений щелочных и щелочноземельных элементов, взаимодействие которых с железистыми и железо-магнезиальными силикатами должно было приводить к перерождению габброидной магмы в рудно-силикатный расплав в связи с неизбежностью процессов ферритизации исходной магмы.

В теоретической части данной работы приведен ряд схем процесса ферритизации, которые могут быть применены для объяснения эволюции габброидной магмы, приводящей к ее перерождению и обогащению конечных продуктов ферритной и щелочно-силикатной фазой. Прежде всего, это схемы, учитывающие взаимодействие в расплаве железистых силикатов с окислами щелочных

металлов, их карбонатами, галогенидами, а также ассимиляцию исходной магмой воды, что и должно приводить, с одной стороны, к обогащению расплава ферритной фазой, а с другой (в связи с процессами ликвационной дифференциации) — способствовать обособлению низкотемпературной, умеренно вязкой щелочно-алюмосиликатной жидкости, внедрение и кристаллизация которой приводят к становлению интрузивных пород щелочного ряда, и низкотемпературной жидкотекучей щелочно-ферритной и щелочно-силикатной жидкости. Внедрение и кристаллизация последней и предопределяют, по убеждению автора, главный механизм формирования основной массы рудных порфиров и рудных магнетитовых тел.

В общей истории развития рудоносного габбро-альбититового комплекса внедрением низкотемпературной, умеренно вязкой силикатно-ферритной и собственно ферритной жидкости, обогащенной летучими компонентами, заканчивается собственно магматический этап развития этого комплекса. Послемагматический этап, широко проявленный преимущественно в пределах рудных полей вышеперечисленных участков, представлен вторичной минерализацией в результате протекания аутометаморфических, аутометасоматических и метасоматических процессов. Связывать с этими процессами промышленное магнетитовое оруднение района в свете изложенных выше данных нельзя, ибо согласно физико-химическим законам ферритная фаза исходного материнского расплава обособляется в виде жидкотекучей низкотемпературной жидкости еще на магматической стадии развития рудно-магматического комплекса. К тому же наличие свежих неизменных петрографических разновидностей пород в массивах габбро-альбититового комплекса служит дополнительным подтверждением отсутствия воды как свободной фазы в исходных расплавах.

Постмагматические процессы следовало бы связывать как с деятельностью восстановленных флюидов, равновесных на магматической стадии с силикатными и рудно-силикатными расплавами, так и с взаимодействием закристаллизованных разновидностей пород с возгонами щелочных галогенидов. Скаполитизация габбро может служить иллюстрацией этому процессу. Так, например, связывая скаполитизацию габбро с этапами их интенсивного дробления, Г. В. Поляков и др. [1960] подчеркивали, что первый этап скаполитизации габбро носит явно аутометаморфический характер и проявился на последних этапах формирования габбро. Примечательно, что скаполитизация, как правило, сопровождается интенсивной лейкоксенизацией титаномагнетита, обособлением ксепоморфного магнетита и скоплением лейкоксена. Не вызывает сомнения факт появления на этой стадии тонкодисперсного магнетита как продукта распада железо-магнезиальных силикатов при скаполитизации габбро. Сопоставляя продукты скаполитизации габбро с теми продуктами, выход которых предполагается как закономерный итог процесса ферритизации силикатных расплавов при ассимиляции последними щелочных галогенидов, нельзя не отме-

тить определенное сходство в конечных продуктах химических реакций, описывающих эти процессы.

Вероятность мобилизации железа из магматических очагов с помощью кислых хлоридных растворов практически маловероятна. Это связано с тем, что вода является запрещенным компонентом габброидных расплавов, богатых двухвалентным железом. С другой стороны, предполагаемый высокий щелочной потенциал возможных послемагматических растворов препятствует переходу железа в раствор вследствие гидролиза хлоридных соединений железа. А если учесть, что и вода, и соединения щелочных металлов активизируют процессы ферритизации силикатных расплавов с последующим обособлением ферритной жидкости или твердой ферритной фазы, то утверждение о послемагматическом генезисе Анзасского магнетитового месторождения не имеет достаточных оснований. В противовес этому отнесение рудных тел и рудных порфиров к поздним комагматам рудоносного габбро-альбититового комплекса с физико-химических позиций представляется наиболее естественным решением.

Геологические наблюдения и данные анализов по составу пород и руд не противоречат магматической трактовке генезиса магнетитовых руд и рудных порфиров месторождения. Прежде всего, это касается пределов колебаний в содержаниях титана в габбро (0—45—2,95 вес. %), альбититах (0,15—0,56 вес. %), рудных порфирах (0,17—1,84 вес. %) и в альбит-магнетитовых рудах (0,39—0,44 вес. %) [Поляков и др., 1960; Долгушин, 1974]. Если предположить, что процессу ферритизации подвергается исходный габбровый расплав с определенным содержанием титана, то при дифференциации расплава на рудно-силикатную и щелочно-силикатную части обогащаться титаном будет скорее рудно-силикатная и особенно рудная жидкость (рудная магма), нежели щелочно-силикатная вследствие более высокой степени сродства титана к железу, нежели к кремнию. Однако в целом содержание титана в рудах не превышает его содержания в породах, которые были подвержены процессам ферритизации.

Изучение содержания ряда окислов в магнетитах из различных образований Анзасского рудного поля, проведенное на микроанализаторе (табл. 6), подтверждает мнение о генетическом родстве магнетитов как в габбро и рудных порфирах, так и в магнетитовых рудах из различных зон месторождений. Это также косвенно говорит о магматической природе главных рудных тел Анзасского магнетитового месторождения, железо которого было мобилизовано из исходного габбрового расплава в ферритной форме еще на магматической стадии в связи с активизацией процессов ферритизации, лежащих в основе перерождения железосодержащих силикатных расплавов. В конкретном случае это привело к появлению сиенитовой и преимущественно ферритной магм, внедрение и кристаллизация которых на конечных стадиях формирования рудного габбро-альбититового комплекса Анзасса предопределили становление массивов натровых сиенитов, дайко- и штоко-

Содержание окислов в магнетитах из различных

Номер образца	Магнетит			
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
53	Из габбро	0,0	0,41	0,075
69	»	0,0	0,088	0,075
118	Из рудного порфира	0,0	0,078	0,021
122	Альбит-магнетитовая руда	0,0	0,127	0,043
75	Из зон инъекций рудной магмы	0,0	0,088	0,032
78*	Магнетит-сульфидная руда с ам-фпболом	0,0	0,195	0,14
70	Из брекчневидных руд	0,0	0,117	0,05
77	Из верхней зоны диатрем	0,0	0,137	0,04

Пр и м е ч а н и е. Микрозонд ХА-5А, оператор Л. Н. Поспелова, ИГиГ СО АН

образных тел рудных порфиров и существенно магнетитовых рудных тел Анзасского железорудного месторождения. Последующие постмагматические процессы лишь затушевывали основную картину рудно-магматического комплекса, сформированную в основных чертах еще на магматической стадии. Примечательно, что и на графике рис. 12 рудные порфиры и альбитит-магнетитовые руды Анзасского месторождения занимают вполне определенное место в общем эволюционном ряду изверженных горных пород, тем самым показывая принадлежность рудных порфиров и альбит-магнетитовых руд к породам магматического генезиса.

Не противоречат основным выводам о магматическом генезисе рудных порфиров и рудных магнетитовых тел данные, полученные при маршрутных исследованиях и при изучении керна.

Обобщая материалы по Шамансукскому участку, следует обратить внимание на широкое развитие на участке даек рудных порфиров, которые представляют собой своеобразную дайковую фацию феррито-силикатных инъекций. Создается впечатление, что дайки рудных порфиров либо сопровождают дайки магнетитов (т. е. дайки пород, в которых основным порообразующим минералом является магнетит), локализуясь на том же гипсометрическом уровне, либо при внедрении несколько опережают ферритный расплав и кристаллизуются на более высоких горизонтах. Контакты даек рудных порфиров с вмещающими их сиенитами, как правило, резкие. Однако в ряде случаев наблюдались постепенные переходы от рудных порфиров к натровым сиенитам. В этом случае магнетит в натровых сиенитах отмечается как порообразующий минерал, и его содержание значительно превышает 5 вес. %.

Подобное широкое развитие дайковой фации рудных порфиров в рудных полях магнетитовых месторождений служит дополнительным подтверждением магматического генезиса магнетитового оруднения. Опережающая «волна» альбит-магнетитового расплава и его фиксация в виде даек по периферии и в надрудной

образований Анзасского месторождения

Содержание, вес. %						
Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	V ₂ O ₅
0,0	92,9	0,046	0,025	0,069	0,05	90,346
0,0	92,26	0,046	0,074	0,043	0,07	80,259
0,0	93,22	0,037	0,0	0,052	0,07	80,224
0,0	92,97	0,055	0,025	0,052	0,039	0,337
0,0	92,98	0,065	0,025	0,12	0,068	0,19
90,0	93,09	0,074	0,012	0,034	0,068	0,052
30,0	93,27	0,074	0,037	0,378	0,078	0,104
30,0	93,11	0,055	0,025	0,172	0,049	0,095

СССР.

части рудного поля объясняются разной степенью жидкотекучести расплавов альбит-магнетитового состава и собственно ферритной жидкости. Более жидкотекучий, но с более высокой плотностью ферритный расплав в магматической камере должен концентрироваться в придонной ее части, тогда как расплав альбит-магнетитового состава с меньшей плотностью, более легкоплавкий, но более вязкий подобно шлаку должен располагаться в магматической камере над ферритной жидкостью. При раскрытии трещин, образовании зон брекчирования, дренирующих магматический очаг, внедрение расплавов альбит-магнетитового состава, вероятно, происходило в первую очередь. Относительно высокая вязкость расплава предопределила его локализацию и затем кристаллизацию в виде компактных и штокообразных тел, имеющих резкие секущие контакты с вмещающими породами. В противовес этому ферритный расплав в силу своей текучести и проницаемости * как бы «проявляет» открытые полости и топкие трещины, внедряясь во вмещающие породы не только в виде жил и даек, но и в виде тонких инъекций. При этом если предположить, что газили флюидонасыщенность ферритного расплава была достаточно велика, а содержание кремнезема и окислов щелочных и щелочно-земельных элементов в сумме не превышало 20%, то внедрение такого жидкотекучего расплава обязательно должно было бы сопровождаться образованием скарнового ореола при дегазации и рафинировании ферритного расплава.

Далее, в связи с очищением ферритного расплава от газовой составляющей и щелочно-силикатной компоненты резкое повышение его вязкости (на один порядок) и температуры солидуса будет способствовать высоким скоростям кристаллизации собственно

* Следует напомнить, что вязкость ферритного расплава при 1450°C не превышает 0,36 П, а ферритный расплав с содержанием 5—10 вес.% кремнекислоты при той же температуре имеет вязкость 0,02—0,04 П, что всего лишь в 2—4 раза превышает вязкость воды при 25°C.

ферритного расплава. В свою очередь, при низких скоростях дегазации и рафинирования ферритной жидкости не исключается возможность проявления, хотя и в подчиненном масштабе, процессов магматического замещения в результате агрессивности флюидонасыщенной ферритной жидкости и в особенности по отношению к карбонатным породам. В этом случае внедрение в карбонатные толщи рудной ферритной магмы должно сопровождаться термической диссоциацией карбонатных минералов и ассимиляцией ферритным расплавом окислов щелочноземельных металлов. При подобной трактовке решается не только проблема пространства, но и объясняются резкие границы магнетитовых тел в карбонатных породах, развитие ореола скарнов, согласно схемам, предложенным ранее, и широкое проявление процессов замещения в ореольных зонах развивающейся рудно-магматической системы.

Широкое развитие взрывных брекчий в рудных полях магнетитовых месторождений следовало бы также связывать с флюидонасыщенностью силикатно-ферритной и собственно ферритной магмы. Не является исключением из этого правила и Анзасское месторождение. Изучение kernового материала скв. 145 разведочной линии XVII позволяет сделать ряд важных в генетическом отношении выводов. Во-первых, наблюдается широкое развитие брекчий, происхождение которых связано непосредственно со становлением месторождения. Во-вторых, характерная особенность магнетитового оруднения на данном участке — это струйчатость и инъекционность рудного вещества. Поточные, флюидные, гнездово-блочные обособления магнетита во вмещающих породах — специфическая черта оруднения, обязанная своим происхождением внедрению рудной и рудно-силикатной жидкотекучей магмы. Рудная масса вскрытого скважиной рудного тела на первых десятках метров помимо флюидалности и инъекционности несет следы брекчированности при сохранении пластичности магнетитовых обломков и блоков. Это позволяет предположить, что при внедрении и подъеме на более высокие уровни рудно-силикатной магмы, содержащей газожидкую фазу, происходил спонтанный сброс флюидной фазы. Это способствовало дроблению вмещающих пород, внедрению рудной и рудно-силикатной жидкости и обособлению рудных блоков, еще не потерявших пластичность. Спонтанная дегазация рудной магмы, предопределившая дробление пород рамы с частичной дезинтеграцией расплава, способствовала кристаллизации рудного вещества, но не могла не препятствовать процессу формирования скарнового ореола. Наблюдения показывают, что на верхних горизонтах при наличии зон брекчирования действительно скарновые ореолы практически отсутствуют.

Другая картина вырисовывается на горизонтах, вскрытых скважиной на глубине 500—600 м. Вероятно, более высокое гидростатическое давление препятствовало дегазации рудно-силикатного расплава, что способствовало не только пропитыванию руд-

ным веществом открытых полостей и зон трещиноватости (рудные магнетитовые инъекции), но и приводило к интенсификации реакций скарнообразования в присутствии флюидной фазы кристаллизующегося рудного расплава. Более того, в связи с высокой агрессивностью рудно-силикатного расплава его внедрение во вмещающие породы должно сопровождаться не только ассимиляцией материала вмещающих пород, но и процессами магматического замещения, приводящими к локализации рудного вещества путем замещения ферритной жидкостью твердого субстрата вмещающих толщ. Однако в противовес распространенной точке зрения о метасоматическом происхождении магнетитовых руд в результате взаимодействия водных железосодержащих растворов с вмещающими породами, здесь предлагается рассматривать образование некоторых рудных залежей путем замещения вмещающих оруденение пород, но с учетом транспортировки железа в виде рудных ферритных расплавов. Низкие температуры расплавов, содержащих ферритную фазу*, ее жидкотекучесть, флюидонасыщенность и агрессивность по отношению к вмещающим породам (в особенности к породам карбонатного состава) — это основные свойства ферритной жидкости, способствующие ее внедрению, а также благоприятно сказывающиеся на процессе замещения рудным веществом карбонатных и алюмосиликатных пород вмещающих толщ.

Таким образом, по данной модели предлагается рассматривать скарны скарново-магнетитовых месторождений, в том числе и Анзасского, как зоны измененных пород, возникающих во внешней и внутренней ореольной зоне рудной интрузии при взаимодействии ее флюидной фазы с вмещающими породами. Так называемые метасоматические магнетитовые руды месторождений, формируясь на начальных этапах становления рудной интрузии, являются следствием процесса магматического замещения рудной магмой вмещающих интрузию пород рамы. В свою очередь, часто встречаемые в рудных полях магнетитовых месторождений зоны брекчий предпочтительнее всего связывать со спонтанной дегазацией расплавов рудно-магматического комплекса.

Однако предлагаемое объяснение учитывает лишь главные факторы, предопределяющие генезис Анзасского магнетитового оруднения. К ним относятся, прежде всего, неизбежность и однонаправленность процессов ферритизации силикатных расплавов, приводящие к формированию и обособлению в магматическом очаге ферритосодержащего расплава, который с полным правом может быть назван рудной магмой. Но в ряде случаев второстепенные факторы могут сыграть важную роль в механизме формирования взрывных брекчий и диатрем в рудном поле, в локализации

* Следует напомнить, что для карбонатитовых расплавов, обогащенных ферритами, температура ликвидуса колеблется в пределах 550—650°C, что соответствует температурам образования рудных залежей большинства скарново-магнетитовых месторождений.

оруднения и образовании ореола измененных пород, сопровождающих магнетитовое оруднение.

Хотелось бы обратить внимание лишь на два фактора, которые, по убеждению автора, могли играть важную роль в вышеупомянутых процессах. Прежде всего, это обводненность пород, в которые внедряются магмы, в том числе и рудные. И второе — термическая диссоциация карбонатов щелочноземельных металлов, под действием тепла внедрившихся интрузивных тел. Действительно, обводненность горных пород, в которые внедряются магмы различного состава, следует признать ординарным явлением. Однако эти внедрения могут иметь самые поразительные последствия. В первую очередь к таковым следует отнести фреатические взрывы, приводящие к образованию в породах кровли интрузива зон брекчирования. Аналогом этих явлений могут служить фреатические извержения вулканов [Ритман, 1964; Павлов, Слободской, 1976], обязанные своим происхождением газообразной фазе, в составе которой главную роль обычно играет водяной пар, образующийся за счет воды поверхностного происхождения. Фреатические явления можно, пожалуй, считать нормальным событием, закономерно сопровождающим появление магматических масс в относительной близости к земной поверхности, ибо обводненность пород на первых километрах, вплоть до 20 км, не вызывает сомнения. Не могут быть исключениями из правил и магнетитовые месторождения, рудные тела которых формировались путем внедрения рудной ферритной магмы в трещиновато-пористые породы, содержащие немалое количество вадозных вод.

Прогрев водосодержащих зон при внедрении магмы, в том числе и рудной, в первую очередь должен вызывать интенсивное парообразование, резкое повышение давления, превышающее прочность пород кровли. В результате происходило их дробление при фреатических взрывах. Возможность присутствия магматического материала среди продуктов брекчирования не исключается (особенно в случае газонасыщенности магмы). Во-вторых, резкая теплоотдача должна способствовать возрастанию скоростей кристаллизации внедрившихся магматических масс. Применительно к рудной магме, масса которой при формировании таких месторождений, как Анзасское, обычно значительно уступает массе силикатных магм, её внедрение в зону обводненных пород должно приводить к закалочным явлениям, возникновению резких контактов рудных тел с вмещающими породами, при резком сокращении масштабности послемагматических процессов.

Однако взаимоотношение между магматическим материалом и вадозными водами не заканчивается на этапе чисто физических взаимодействий. Химические взаимодействия между магмой и вмещающими породами при посредничестве вадозных инфильтрационных вод должны играть очень важную роль в формировании ореола измененных пород. Действительно, по мере остывания магматического тела следует ожидать повышение обводненности

его ореольной зоны, насыщение этих вод различными химическими элементами и их вовлечение в реакции минералообразования. Эти воды становятся средой, где может осуществляться массообмен между интрузивным телом и вмещающими породами, приводящий к образованию скарнового ореола магматических месторождений. В зависимости от характера мобилизации поровых вод и структуры вмещающих пород будет происходить образование диффузионных либо инфильтрационных скарнов, либо тех и других вместе. Возможность реализации такого механизма скарнообразования экспериментально проверена В. Н. Шараповым и др. [1973].

И наконец, рассмотрим роль реакций термической диссоциации при внедрении магматических масс во вмещающие породы, содержащие кальциевые и магниевые карбонаты. Как показывает анализ таких реакций (II. 50) и (II. 52), давление углекислоты при разложении магнезита при 800°C может достигать $10^{4,3}$ атм, а при 1000°C — $10^{5,06}$ атм. Термическая диссоциация кальцита характеризуется меньшими эффектами, и при 1200°C величина парциального давления углекислоты не превышает 200 атм. Как следует из полученных решений, общее давление в системе повышается за счет реакции термической диссоциации карбонатов, протекающих под действием теплового поля интрузии. Давление может достигнуть заметных величин и даже превысить прочность пород кровли. В результате могут образоваться зоны брекчирования (эксплозионные брекчии), в составе обломков пород которых будут преобладать породы вмещающих интрузию толщ.

Таким образом, при наличии в составе вмещающих толщ карбонатных минералов кальция и особенно магния внедрение магматического материала, интенсифицируя реакции термического разложения соединений, должно способствовать развитию эксплозионных брекчий, занимающих важное место в структуре месторождения и играющих немаловажную роль в локализации магматического магнетитового оруднения.

Г л а в а III

ЯРЫШКОЛЬСКОЕ МАГНЕТИТОВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ ЗАПАДНОГО САЯНА

В рудном поле Ярышкольского магнетитового месторождения широко развиты рудные порфиры и порфириты магматического генезиса. Сопряженность даек рудных порфиров и порфиритов с пластинообразными магнетитовыми телами, перемежаемость этих даек и рудных тел позволяют предположить магматическую природу и рудных порфиритов, и порфиров, и магнетитовых рудных

тел. Физико-химическое моделирование ферритообразующих систем, как это было показано выше, не противоречит выдвигаемому предположению. Обратимся к фактическому материалу по данному месторождению.

Ярышкольское магнетитовое месторождение располагается в Западном Саяне в непосредственной близости от его сочленения с Горным Алтаем в верховьях р. Большой Абакан. Первое описание его текстурно-структурных особенностей и минерального состава главных разновидностей железных руд сделано М. П. Мазуровым и др. [1980].

Район месторождения сложен метаморфогенно-осадочными породами горно-алтайской свиты верхнего кембрия — нижнего ордовика, представленными хлоритизированными песчаниками, алевролитами и хлоритовыми сланцами. Стратиграфически выше залегают вулканогенно-осадочные породы ярышкольской свиты силурийского возраста, в составе которой отмечаются песчаники, алевролиты, известняки, лавобрекчии кислого и среднего состава, порфириды и ряд других пород (рис. II.13, II.14).

Месторождение представлено несколькими рудными зонами, общая протяженность которых вкрест простирания превышает 550 м. На южном фланге месторождения вскрыто главное руд-

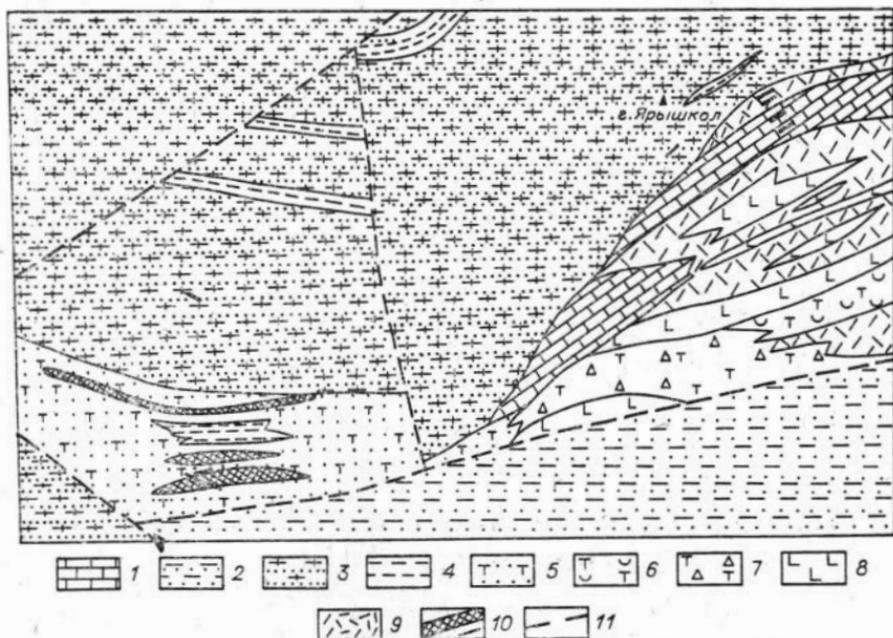


Рис. II.13. Схема Ярышкольского железорудного месторождения [по Е. С. Единцеву, 1979].

1 — известняки; 2 — глинистые, кремнисто-глинистые сланцы; 3 — песчаники; 4 — глинистые сланцы; 5 — туфопесчаники; 6 — туфы кислого и среднего составов, лавобрекчии; 7 — туфобрекчии; 8 — диабазовые порфириды; 9 — дацитовые, андезит-дацитовые порфириды, фельзит-порфиры; 10 — зоны локализации магнетитового (магнетит-гематитового) оруденения и магнетитовые жилы; 11 — тектонические нарушения.

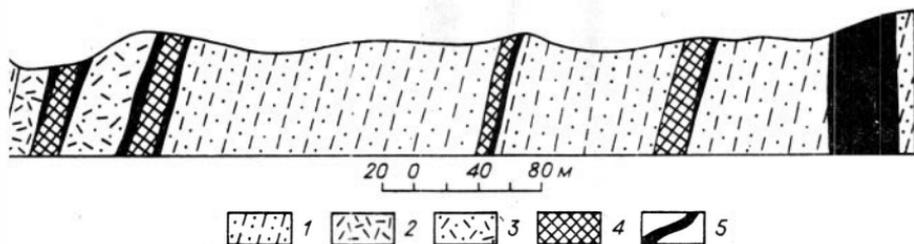


Рис. П.14. Схематический разрез через главную рудную зону Ярышкольского железорудного месторождения.

1 — алевролиты; 2 — порфириды; 3 — рудные порфириды; 4 — вкрапленные, гнездово-блочные магнетитовые руды; 5 — сливные магнетитовые руды.

ное тело мощностью до 80 м. Оно сложено различного типа гематит-магнетитовыми рудами. В пределах рудного тела встречаются жилообразные обособления сливных магнетитовых руд мощностью до 1 м, переходящие в руды с гнездово-блочными обособлениями магнетита. Рудная зона залегает согласно общему напластованию пород района (простираение пород широтное при падении на юг под углом 75°). В средней части рудная зона как бы прорвана дайкой рудных порфиритов мощностью до 40 м.

Следующая рудная зона, или, вернее, рудное тело, мощностью до 10 м располагается в 200 м к северу от главного рудного тела, в зеленых алевролитах и представлено обособлениями магнетита в виде гнезд, желваков и жилообразных обособлений в серицит-альбит-кварцевом и хлорит-серицит-кварцевом субстрате.

В 100 м к северу от второй зоны обнажается рудная жила, сложенная магнетитом, мощностью до 1,0 м. Падение жилы на север под углом 80° . В 100 м севернее магнетитовой жилы в осевой части хребта имеется обнажение рудной магнетитовой дайки мощностью 40 м. Северные и южные резкие контакты дайки с алевролитами почти вергикальны.

Рудные порфириды, аналогичные тем, которые локализованы в первой рудной зоне, в рудном поле Ярышкольского месторождения и за его пределами встречаются довольно часто. Имеющиеся магнитные аномалии нередко обязаны своим происхождением именно этим телам рудных порфиритов. Химические анализы магнетитовых руд из главного рудного тела и рудных порфиритов Ярышкольского месторождения приведены в табл. 7.

По текстурным признакам среди железных руд месторождения выделяются [Мазуров и др., 1980] массивные, полосчатые, прожилковые, пятнисто-прожилковые, линзовидно-полосчатые и пятнисто-вкрапленные разновидности.

Для понимания генезиса магнетитового оруднения важное значение приобретает магнетит, входящий в качестве породообразующего минерала в состав рудных порфиритов. Как следует из приведенных в табл. 7 химических анализов, суммарное со-

Химические анализы руд и рудных порфиров

Номер образца	Характеристика материала	H ₂ O	П. п. п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Я-4513	Руда из главного рудного тела	0,06	1,05	4,27	2,11
Я-4513	То же	0,06	0,92	9,51	1,40
Я-21	Рудный порфирит (район главного рудного тела)	0,21	0,95	27,6	7,85
Я-29	Дайка рудного порфирита среди алевролитов (район главного рудного тела)	0,2	1,62	46,49	13,45
Я-3а	Дайка рудных порфиров в поле развития кварцевых порфиров (г. Ярышкөл)	0,05	2,27	47,79	13,58
Я-34	То же	0,07	2,02	47,16	15,47
Я-2	Дайка рудных порфиров в поле развития андезитовых порфиров	0,09	2,57	45,94	15,71

Примечание. Пробы руд и пород отобраны С. С. Долгушиным. Анализы

держание железа в магматической породе иногда достигает 55 вес.%, что предопределяет появление в породе сидеронитовых структур. При более низких содержаниях суммарного железа (22,0—23,0 вес.%) магнетит в основной массе породы располагается в виде своеобразной вкрапленности. По данным М. П. Мазурова и др. [1980], в равномерно-зернистой измененной породе, состоящей из альбитизированных и серпентизированных лейст плагиоклаза, хлорит-кварц-биотитовых скоплений, развитых в пределах контуров первичных темноцветных минералов, магнетит вместе с хлоритом составляет основную ткань породы. Примечательно, что данный магматический магнетит по форме зерен, деталям их внутреннего строения и по ряду других признаков не отличается от магнетита рудной вкрапленности в песчаниках междурядных полос полосчатых руд. В других разновидностях порфиров, первично-магматический генезис которых не вызывает сомнения, магнетит встречается в двух разновидностях — крупно- и тонкозернистый [Мазуров и др., 1980]. Крупнозернистый по размерам и структурному положению сопоставим с вкрапленниками плагиоклазов и темноцветных протоматических минералов. Тонкозернистый магнетит, ассоциируясь с хлоритом и другими минералами основной массы, размещается в интерстициях фенокристаллов без корродирования последних. В эруптивных брекчиях вкрапленность магнетита содержится только в связующей массе.

Итак, анализируя данные полевых наблюдений, а также лабораторных исследований, можно заключить, что образование магнетитового оруденения Ярышкөлского месторождения тесно связано с формированием вулканогенных толщ данного района.

Наличие карбонатных пород в ярышкөлской свите не исклю-

Ярышкольского магнетитового месторождения, вес. %

TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S _{вал}	Сумма
0,16	28,27	62,98	0,22	0,02	0,21	0,26	0,13	0,78	Не обн.	100,52
0,25	25,67	60,46	0,24	Сл.	0,14	0,31	0,36	0,66	»	99,98
1,32	15,79	39,26	0,16	»	0,86	1,7	2,76	1,2	0,62	100,28
1,47	9,38	13,72	0,18	»	0,86	4,35	5,19	2,68	0,01	99,6
2,82	8,07	14,06	0,56	»	1,29	3,47	4,58	1,54	0,10	100,18
0,68	8,36	14,17	0,22	0,01	0,50	3,57	6,74	1,14	0,10	100,21
0,70	8,83	11,99	0,13	0,03	0,36	5,85	5,86	2,38	Не обн.	100,44

проведены в химической лаборатории СНИИГТМСа.

чает возможности влияния ассимиляции карбонатов силикатными расплавами на процессы ферритизации железистых силикатов с последующим обогащением магм ферритной фазой. Послойный характер залегания рудных порфиритов, присутствие ферритной фазы в эруптивных брекчиях свидетельствуют об излиянии на поверхность рудно-силикатных расплавов. В свою очередь, наличие даек рудных порфиритов указывает на проявление дайковой фации рудно-силикатного магматизма.

Метаморфические процессы в значительной степени затушевывают первично-магматическую природу магнетитового оруденения. Метаморфизм рудовмещающих толщ, магнетитосодержащих лав и пирокластических осадков, включающих магнетит, вероятнее всего способствовал некоторой перегруппировке рудного вещества, что активизировало процессы рудного метасоматоза. В значительно меньшей степени процессами регионального метаморфизма затронуты рудные порфириты дайковой фации магматизма.

Отсутствие четко выраженных ореолов измененных пород в рудной зоне месторождения и слабое скарнирование известняков вмещающей толщи служит дополнительным указанием на приповерхностные условия формирования магнетитового оруденения, вероятнее всего связанного с излиянием феррито-силикатных расплавов на поверхность при вулканических извержениях с параллельным внедрением в вулканические постройки даек рудных порфиритов. Следует подчеркнуть, что и с петрохимических позиций рудные порфириты Ярышкольского месторождения в общем ряду изверженных горных пород (см. рис. 12) занимают вполне определенное место, характеризуя собой специфический тип пород, в которых одним из основных порообразующих минералов является магнетит.

Суммируя вышеприведенные данные и учитывая результаты теоретического изучения ферритообразующих систем, автор приходит к выводу о том, что и рудные тела, и рудные порфириды Ярышкольского месторождения вероятнее всего — комагматы эффузивно-экструзивного магматизма, проявленного в силурийское или девонское (?) время на территории юга Западной Сибири.

Г л а в а IV

ТЕЙСКОЕ МАГНЕТИТОВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ КУЗНЕЦКОГО АЛАТАУ

Как представляется автору, в ряду магматических магнетитовых месторождений Тейское железорудное месторождение занимает особое положение. Это обусловлено его приуроченностью к трубке взрыва и проявлением на данной территории специфического девонского магматического комплекса, представленного вулканогенной толщей нижнего девона, генетически с нею связанной интрузией сиенитов, комагматами которых являются рудные магнетитовые тела. Внедрение низкотемпературной магмы в ранее сформированную трубку взрыва предопределило в общих чертах образование магнетитового месторождения. Характерная особенность этой магмы — ее поразительное сходство с гипотетической низкотемпературной (550—650°C) карбонатитовой магмой, внедрение которой приводило к образованию магнетит-серпентин-кальцитовых даек [Robinson, 1975] и ряда карбонатитовых массивов [Чернышева, 1981], в которых магнетит — один из основных порообразующих минералов. Помимо этого приуроченность месторождения к сочленению субмеридионального Тейского разлома с оперяющей его субширотной Абагасской зоной, степень обводненности которой в период становления сиенитовых и рудных интрузий должна быть достаточно велика, указывает на то, что одним из механизмов формирования трубки взрыва могли служить фреатические взрывы. Вполне очевидно, что этому способствовали и реакции термического разложения доломитов под действием тепла интрузий сиенитов и магматитов, приводя к резкому увеличению общего давления газов в системе. Действительно, согласно реакции



для которой

$$\lg K_T = 17,89 - \frac{15241}{T},$$

при температуре 800°C давление CO_2 в системе уже превышает 63 атм, при 1000°C — 890 атм, а при 1200°C — 6300 атм, что

должно приводить к развитию давления, превышающего прочность пород кровли.

И наконец, высокая газодонасыщенность рудной магмы, образовавшейся при процессах ферритизации железосодержащих силикатных расплавов в условиях высокой обводненности карбонатсодержащих толщ должна была предопределить в конечном итоге не только специфический состав магматических магнетитовых руд Тейского месторождения, но и обусловить широкое развитие процессов скарнирования, альбитизации и калишпатизации в ореоле сиенитовой и ферритной интрузий.

Фактический материал по Тейскому месторождению не противоречит генетической схеме, выдвигаемой автором в качестве рабочей гипотезы.

Рассматриваемый район Тейского месторождения (рис. II.15, II.16) [Дербиков, 1935; Поспелов, Кинэ, 1959; Поляков, Телешев, 1960; и др.] сложен породами палеозоя, наиболее древними из которых являются нижнекембрийские известняки и доломиты, содержащие прослойки амфиболитов, известковистых песчаников, сланцев и кварцитов. К западу и к северо-западу от месторождения находится обширное поле девонской эффузивно-осадочной толщи, сложенной различными порфиритами, порфирами, фельзитами, ортофирами и альбитофирами, а также туфами и туфобрекчиями. К востоку от месторождения располагается Тейско-Шорский существенно габбро-диоритовый массив кембрийского возраста, а с юго-запада к нему примыкает Есинский гранодиоритовый плутон кембро-силурийского возраста. Магнетитовые рудные тела Тейского месторождения образовались позднее этих интрузий, после формирования девонской эффузивной толщи. Они пространственно и генетически тесно связаны с небольшими телами девонских граносиенитов, кварцевых сиенитов и сиенитпорфиром, являясь, согласно последним данным, комагматами граносиенитового интрузивного комплекса. Магнетитовое месторождение располагается в пределах сложного разлома на пересечении его с тектоническими зонами второго порядка. Общая зона локализации рудных тел в целом имеет форму неправильной линзовидно-трубообразной залежи, прослеженной на глубину до 700 м. В ореоле месторождения установлены магнезиальные и известковые скарны и широкая область гидротермально измененных пород (альбитизация, калишпатизация, окварцевание). Магнетитовые рудные тела представлены сложно построенными дайкообразной формы рудными залежами, образованными при внедрении низкотемпературного ферритно-силикатного расплава в растронутые и поддробленные породы трубки взрыва, сформированной во внешней ореольной зоне граносиенитового интрузива. Главными минеральными компонентами руд Тейского месторождения являются магнетит, гематит, серпентин, кальцит, флогопит, пирит. Как примеси отмечаются апатит, флюорит, диопсид, авгит, геденбергит, гроссуляр, андрадит, эпидот, кордиерит, пренит, скаполит, сфен, амфибол, кварц, халькопирит, сфалерит и галенит.



Рис. 11.15. Схема Тейского железорудного месторождения.

1 — известняки (К₁); а — монолитные и слаботрешиноватые, б — подверженные интенсивному дроблению в зоне взрывного аппарата; 2 — амфиболиты (Є₁); 3 — енисейские граниты (Є — S); 4 — сиениты, граносиениты (D); 5 — кварцевые порфиры, кератофиры, фельзиты (D₁); 6 — гидротермально измененные эруптивные и взрывные брекчии; 7 — скарны; 8 — руды; 9 — нарушения.

По минеральному составу выделяются серпентино-магнетитовые, карбонатно-магнетитовые, серпентино-карбонатно-магнетитовые, флогопито-серпентино-магнетитовые и гематито-магнетитовые руды. В текстурном отношении преобладают брекчиевидные, пятнистые, полосчатые, брекчиевые, колломорфные и кокардовые текстуры.

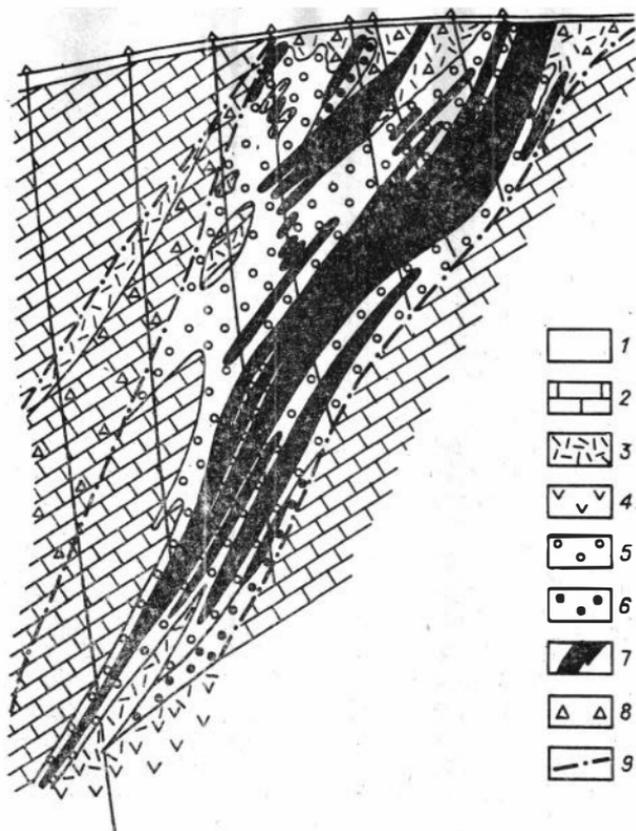


Рис. 11.16. Разрез центральной части Тейского месторождения.

1 — сложные полигенные брекчии; 2 — известняки; 3 — сиенит-порфиры, порфиры, фельзиты, кератофиры; 4 — кварцевые сиениты, граносиениты; 5 — гидротермально измененные породы с рудками брекчий; 6 — магнетитсодержащие скарны; 7 — рудные тела; 8 — брекчирование; 9 — нарушения.

По гомогенизации газожидких включений во флюорите нижний температурный предел образования магнетитовых руд, содержащих флюорит, оценивается в пределах 395—410°C.

На отдельных участках в северной части главного рудного тела большая часть руд имеет брекчиевидный характер. Предполагается, что брекчиевидные текстуры формировались преимущественно в период становления граносиенитовой и рудной интрузий. Этому способствовали фреатические взрывы, а также взрывные явления, связанные как с дегазацией газоводонасыщенной рудной магмы, так и с ростом парциального давления CO_2 , обусловленного процессами термической диссоциации кальциевых и магниевых карбонатов под действием теплового поля внедрившихся магматических тел.

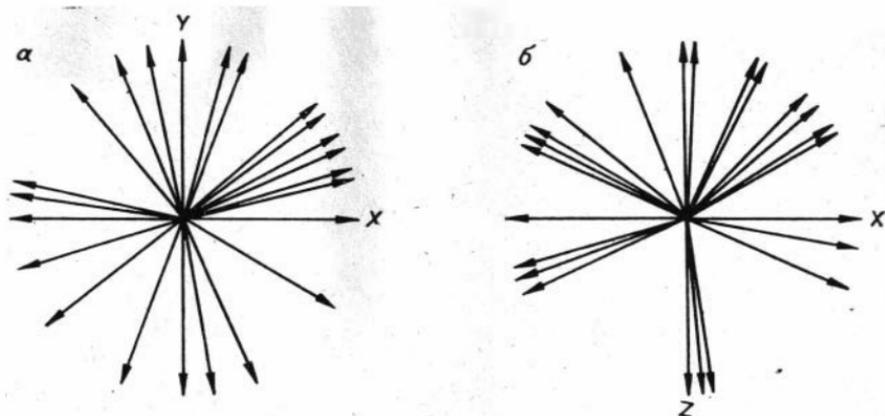


Рис. 11.17. Направление векторов остаточной намагниченности в горизонтальной (а) и вертикальной (б) плоскостях.
Ось X — направление на север, ось Z — вертикаль.

Измерение вектора остаточной намагниченности в ориентированных образцах, отобранных нами через равные интервалы по главному рудному телу (рис. 11.17), не позволяет выявить его закономерное направление в массивных рудах, не говоря уже о брекчиевидных серпентино-магнетитовых и блочно-брекчиевидных рудах. Подобная дезориентировка вектора остаточной намагниченности связана вероятнее всего с тем, что внедрение и кристаллизация ферритной магмы сопровождалась взрывными явлениями при температурах более низких, нежели температура Кюри для магнетита (585°C).

Скарны в пределах месторождения имеют подчиненное значение. Среди них также преобладают брекчиевая и конгломератовидная текстуры, что, прежде всего, связано с псевдоморфным развитием скарнов по дробленным вмещающим толщам с резко неоднородной пористостью, проницаемостью и различной степенью их обводненности в ореольной зоне граносиенитовой и рудной интрузии.

Приуроченность месторождения к разлому была отмечена уже в самом начале исследования как одна из причин распространения брекчиевых, а также коломорфных структур в его рудах [Дербигов, 1935]. Позднее, исследуя «брекчии» в районе Тейского месторождения, Г. Л. Поспелов [1959] пришел к выводу, что они являются полигенными. Среди них, кроме различных тектонических брекчий, Г. Л. Поспелов выделил брекчии взрыва, метасоматические псевдобрекчии, развившиеся при магматическом замещении и многократной альбитизации и оруденении тектонических брекчий и брекчий взрыва. Согласно представлениям Г. Л. Поспелова [1959], к Тейской зоне разлома в период формирования девонской эффузивной толщи были приурочены сложные вулканические трубки и линзы взрыва, образовавшиеся в связи с развитием девонского вулканизма. К одной из них, расположенной в сложном структурном узле, оказалось затем

приуроченным гребенчатое, сложно выклинивающееся кверху тело сиенитов (граносиенитов). Тейское месторождение сформировалось в его внешней структурно-ореальной зоне, характеризующейся многократными проявлениями сложного магматического замещения, ранней альбитизации, с развитием псевдобрекчиевых эффузивных фельзитовых и альбитовых метасоматитов. Таким образом, месторождение оказалось одновременно приуроченным к зоне разлома и развившейся в ней линзовидной вулканической трубке взрыва и к ореальной зоне сиенитового плутона, представленной в основном альбитовыми метасоматическими псевдобрекчиями сложного происхождения.

Позднее исследования автора подтвердили приуроченность Тейского магнетитового месторождения к трубчатому линзовидному телу, расположенному внутри существенно карбонатной толщи и заполненному в основном туфогенными породами и крупными слабодроблеными глыбами карбонатных пород [Павлов, 1964]. На глубине это трубчато-линзовидное тело переходит в граносиенитовый интрузив (см. рис. II. 16). Наличие в составе данного тела крупных дробленых глыб карбонатных пород, в которых сохраняются элементы слоистости вмещающей толщи, указывает на то, что данное тело не представляло собой вулканического жерла, состоящего целиком из выброшенных материалов. В значительной мере оно представлено «растронутыми» местными породами, как это имеет место в некоторых диатремах. Однако здесь есть и типичные эруптивные и эксплозионные брекчии, слагающие неправильные сложные тела, расположенные в пределах общего контура «трубки» и уходящие на глубину. В нижней части это туфобрекчия с обломками смешанного состава, сцементированными магматическим материалом граносиенитовой интрузии. Ближе к поверхности это эксплозионная брекчия, для которой характерно наличие хаотично расположенных резко угловатых обломков, сцементированных пирокластическим материалом. Среди обломков, слагающих эруптивные и эксплозионные брекчии, преобладают порфиры, кварцевые трахитовые порфиры, порфириты, известняки и амфиболиты.

Вышеприведенный материал по составу и строению трубки взрыва, а также данные исследователей [Микубаев, 1979; Долгушин и др., 1979], позволяют сделать вывод о том, что решающим в формировании брекчиевидных пород Тейского месторождения явился этап становления граносиенитовой интрузии и ее структурно-ореальной зоны. Именно с этим этапом следовало бы связывать взрывные явления, приводящие к дроблению пород кровли. При этом, как и на Анзасском месторождении, есть все основания связывать дробление пород кровли не со спонтанной дегазацией силикатного расплава, а с фреатическими взрывами, обусловленными парообразованием в ореальной зоне интрузии в результате разогрева водоносных участков вмещающих пород кровли. Широкое развитие доломитов в карбонатных толщах района Тейского месторождения дает право утверждать, что

прогрев вмещающих пород при внедрении граносиенитовой интрузии приведет к активизации процессов термической диссоциации кальциевых и магниевых карбонатов и, как следствие этого, к резкому повышению парциального давления уголекислоты. Резкое повышение давления водяного пара и уголекислоты в некотором ограниченном объеме в ореольной зоне интрузива до величин, превышающих литостатическое давление кровли, должно было привести к взрывным явлениям, предопределившим формирование трубообразных каналов, заполненных обломками окружающих пород.

Расположение граносиенитовых тел в пределах рудного поля месторождения не противоречит предлагаемой автором трактовке генезиса трубок взрыва. Как было установлено, строение граносиенитовых тел в районе характеризуется наличием в центральной части среднезернистых лейкократовых разностей граносиенитов, переходящих в периферических зонах к сиенит-порфирам. Иногда кварцевые сиенит-порфиры слагают дайки, развитые в рудном поле. В ряде скважин граносиениты и сиенит-порфиры подсечены на глубине, где они как бы подпирают трубку взрыва и имеют постепенные переходы к эруптивным брекчиям. Таким образом, пространственная связь граносиенитовой интрузии с трубкой взрыва, как и участие этой интрузии в формировании трубки взрыва, не вызывает сомнений. Более того, заложение трубки взрыва в ореоле граносиенитовой интрузии как бы структурно предопределяло зону локализации рудных тел Тейского месторождения.

Переходя к анализу рудогенеза Тейского месторождения, следует напомнить, что большинство исследователей рудоносным считают интрузивный комплекс, к породам которого относятся граносиениты, кварцевые сиениты и сиенит-порфиры Тейского штока, внедрение которого на первых стадиях магматического процесса привело к формированию трубки взрыва, создав тем самым ослабленную зону, благоприятную для последующих рудных инъекций. К этому же интрузивному комплексу следует относить и дайки рудных порфиритов, развитых на Тейском месторождении [Долгушин и др., 1979]. Это темно-серые, иногда почти черные мелкозернистые породы с резко выраженной порфировой структурой. Основная масса содержит пылевидную вкрапленность магнетита, составляющего 15—20% объема породы. Порфировые выделения магнетит не корродирует. Контакты даек рудных порфиритов четкие, интрузивного типа, с зоной закалки. Наличие таких пород, как рудные порфириты, свидетельствует о том, что уже на магматической стадии происходило обогащение силикатного расплава ферритной фазой, внедрение которого и предопределило развитие дайковой фации рудных порфиритов в рудном поле месторождения.

Помимо прямых признаков, указывающих на магматическую природу магнетитового оруденения тел, существует ряд косвенных указаний на внедрение ферритного, или, вернее, ферритно-

силикатно-карбонатного расплава, в подробленные породы трубки взрыва. Обращает на себя внимание факт пропитывания и цементации брекчиевидных пород трубки взрыва рудным веществом с образованием своеобразных магнетитовых оторочек вокруг обломков силикатных и карбонатных пород. Магнетит в виде инъекций пропитывает трещиноватые породы независимо от их состава. Инъекции магнетита наблюдаются и в скарнированных породах, свидетельствуя о высокой жидкотекучести ферритного расплава.

В серпентино-магнетитовых рудах, широко развитых в центральной части главного рудного тела Тейского месторождения, наблюдается сложная дифференциация рудного и нерудного вещества с возникновением микроблочности, микро- и макроритмичности. Перегруппировка вещества приводит к образованию магнетитовых блоков с серпентиновыми каемками и цементирующей их магнетитовой массы. Более длительная дифференциация в пределах замкнутого объема приводит к образованию мопоминеральных магнетитовых скоплений, по периферии которых располагаются магнетит-серпентиновые оторочки, переходящие к мономинеральным серпентинитам. Подобная перегруппировка вещества напоминает ликвационные явления в жидком состоянии. Аналогичные процессы, приводящие к образованию ритмических текстур, вероятно, протекали и при формировании кальцит-магнетитовых руд.

Сложные взаимоотношения оруденения с вмещающими породами, сложный вещественный состав и специфические текстуры руд обусловили существование нескольких гипотез, объясняющих генезис Тейского месторождения. Традиционная гипотеза о гидротермально-метасоматической природе скарнов и руд месторождения. В 60-х годах именно эта гипотеза была использована автором [Шавлов, 1964] для расшифровки образования месторождения. Однако еще тогда многие вопросы оставались неясными и не находили объяснения с позиции метасоматоза. Прежде всего, обращала на себя внимание форма рудных тел, присущая геологическим образованиям магматического генезиса. Перераспределение рудного и нерудного вещества в рудных телах в большей степени соответствовало ликвационным явлениям в жидкости, нежели предполагаемой перегруппировке химических элементов при взаимодействии водных растворов с твердыми телами. И наконец, и до настоящего времени не устранено основное противоречие, касающееся равновесия водного флюида с силикатными расплавами. К тому же изучение состава газов во флюидных включениях в минералах руд Тейского месторождения свидетельствует о том, что по основным компонентам эти газы следует относить к магматическим образованиям. Прежде всего, в составе газов в преобладающем количестве были определены водород (H_2) и углеродсодержащие газы (CO_2 , CH_4) [Андреева и др., 1977]. При этом для всех анализируемых образцов выдерживается основная закономерность — высокое содержание водорода при под-

чиненном количестве CO_2 и CH_4 . Примечательно, что для магнетитовых и магнетит-кальцитовых руд характерны относительно высокие содержания водорода и практически полное отсутствие CO_2 и CH_4 . В магнетит-серпентиновых рудах содержание водорода падает, тогда как содержание CO_2 растет вместе с появлением незначительного количества метана. В сульфидсодержащих рудах в составе газов наблюдается дальнейшее понижение содержания водорода и возрастания CO_2 и CH_4 . В целом заметно повышенные содержания водорода в магнетитовых рудах Тейского месторождения свидетельствуют о высоком парциальном давлении водорода в исходной рудно-силикатной магме. В свою очередь, низкое содержание CO_2 может служить указанием на низкие температуры рудообразующего расплава, тормозящие термическую диссоциацию карбонатов не только вмещающих пород, но и содержащихся в самом расплаве.

Теоретический анализ ферритообразующих систем с учетом фактического материала по месторождению позволяет выдвинуть и обосновать новую генетическую схему формирования Тейского магнетитового месторождения, согласно которой магнетитовое оруденение Теи является магматическим образованием.

Действительно, с физико-химических позиций условия, необходимые для генерации рудной ферритной магмы в период развития девонского известково-щелочного магматизма, судя по геологической обстановке, являлись максимально благоприятными. Ассимиляция железосодержащим силикатным расплавом карбонатного материала, окислов щелочных металлов и воды — основное условие для того, чтобы уже на магматической стадии система стала ферритообразующей. Ликвационные явления, как правило, сопровождающие процессы ферритизации, должны были обеспечить дифференциацию расплава на собственно силикатную и ферритно-силикатную жидкости. И если внедрение силикатного расплава предопределило формирование трубки взрыва и развитие процессов скарнообразования в связи с мобилизацией вадозных вод в ореольной зоне граносиенитовой интрузии, то последующее внедрение низкотемпературной ферритно-силикатной жидкости, обогащенной щелочами, карбонатами и водой, в ослабленную зону трубки взрыва предопределило в основных чертах формирование Тейского магнетитового месторождения. При этом следует подчеркнуть, что низкая температура ферритно-силикатной жидкости при относительно высоком содержании карбонатного материала, щелочей и воды обусловили кристаллизацию магнетит-серпентиновых и магнетит-кальцитовых руд непосредственно из рудного расплава. Основные параметры этого процесса обсуждались и приведены автором в теоретической части работы.

Магматический генезис магнетита Тейского месторождения подтвержден кристалломорфологическими и анатомическими анализами этого минерала [Пермяков, 1979]. Они позволили установить широкое распространение процессов скелетной кристал-

лизации, в результате которых образовались скелетно-блоковые идиоморфные кристаллы различного габитуса, а также ритмично-полосчатые и сферолитоподобные агрегаты, характерные лишь для магнетитов, кристаллизующихся из ферритного расплава.

Г л а в а V

КРАСНОЯРОВСКОЕ МАГНЕТИТОВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Красноярское магнетитовое месторождение является типичным представителем специфической группы железорудных месторождений, приуроченных к трубкам взрыва Сибирской платформы. Оно, как и остальные месторождения Ангаро-Илимской группы, относится, по убеждению автора, к магматическим магнетитовым месторождениям, образовавшимся в результате внедрения ферритной магмы в ранее сформированную трубку взрыва. Именно Красноярское месторождение может служить иллюстрацией к модели, учитывающей генерацию рудной ферритной магмы в процессе ассимиляции базальтоидным расплавом щелочных галогенидов осадочных толщ, прорываемых как трубкой взрыва, так и трапповыми интрузиями. Последние, судя по физико-химическому изучению ферритообразующих систем, должны приводить к активации процессов ферритизации базальтоидных расплавов с обособлением жидкотекучей ферритной жидкости (рудной магмы), содержащей в составе хлориды щелочных металлов. Представляется, что именно внедрение ферритного расплава в подробленные породы трубки взрыва предопределило формирование магнетитового месторождения. Наличие галит-магнетитовых руд в рудных телах месторождений Ангаро-Илимской группы — одно из доказательств существования галогенидно-ферритной жидкости, возникшей в процессе перерождения базальтоидной магмы в ходе ассимиляции последней соленосных отложений [Вахрушев, 1981].

Подготовку зоны рудоотложения (образование трубки взрыва) следует связывать с ранними этапами развития рудно-магматического комплекса района. Предполагается, что внедрение трапповых интрузий в водонасыщенные карбонатсодержащие породы осадочного чехла платформы должно было сопровождаться взрывными явлениями. Основным фактором, приводящим к взрывным явлениям, следует считать термическое разложение известняков и доломитов под действием тепла внедрившихся магматических масс трапповых интрузий. Термическая диссоциация ангидритов соленосных толщ также вносит существенный вклад в повышение давления газов в системе, а ассимиляция магмой продуктов термической диссоциации (в первую очередь окислов щелочно-зе-

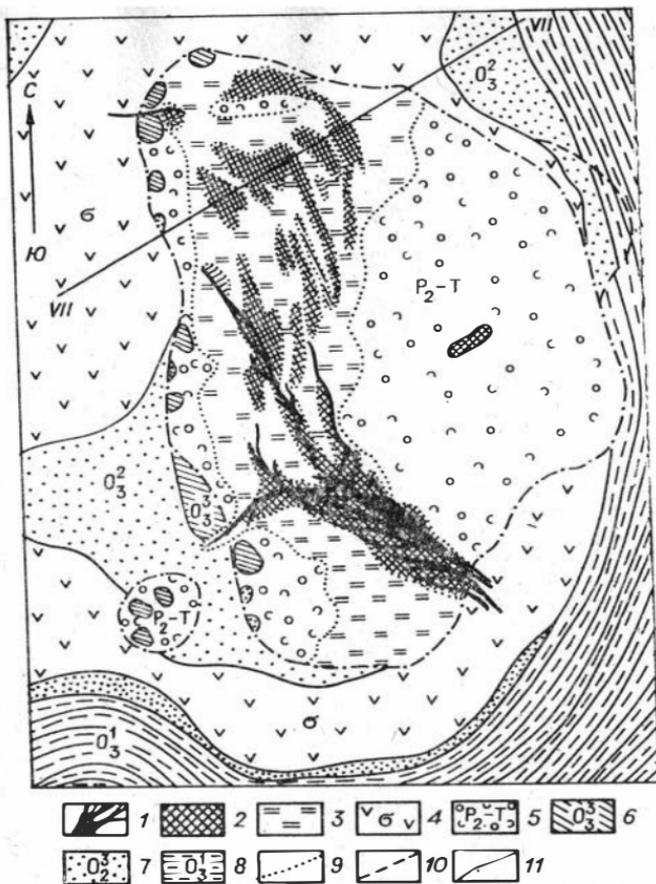


Рис. 11.18. Схема Красноярского месторождения [по Л. Г. Страхову, 1960].

1 — жильные магнетитовые руды; 2 — брекчиевидные, блочно-брекчиевидные, кокардовые магнетитовые руды; 3 — скарны; 4 — траппы; 5 — туфобрекчии; 6—9 — породы подвидов: верхнебратской (6), среднебратской (7), нижнебратской (8), 9 — борта вулканической трубки; 10 — предполагаемые линии сбросов; 11 — контакты стратиграфические и интрузивные.

мельных металлов) — одно из основных условий, предопределяющих возникновение ферритообразующих систем на магматической стадии процесса. Не исключается возможность прогресса интрузиями водосодержащих зон и участие фреатических явлений в структурообразующих процессах.

Фактический материал и результаты исследований Красноярского магнетитового месторождения не противоречат, а в большинстве случаев подтверждают правомерность утверждений о магматическом генезисе железных руд Красноярского магнетитового месторождения.

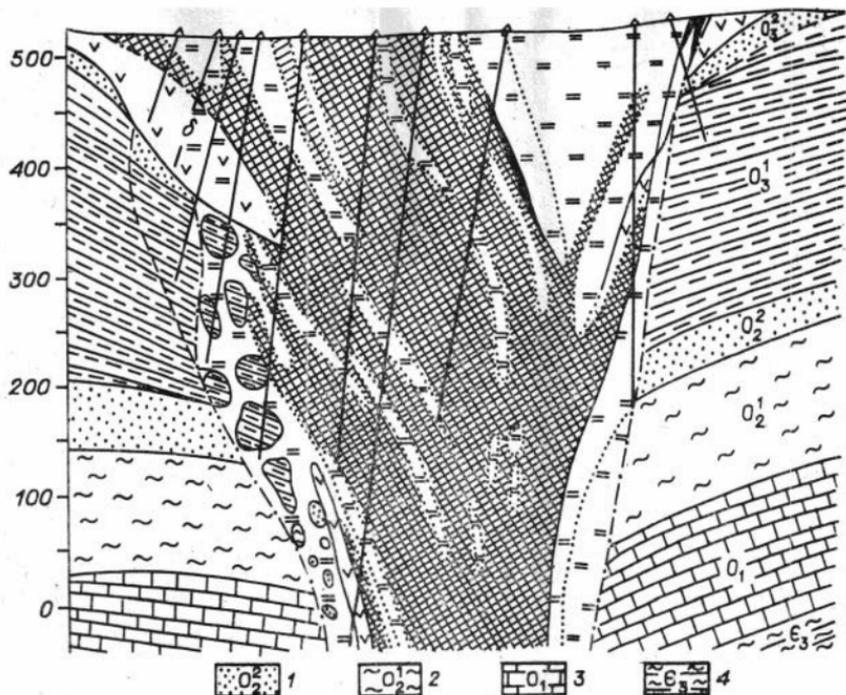


Рис. 11.19. Разрез Красноярского месторождения [по Л. Г. Страхову, 1960].

1—4 — породы: 1 — верхомамырской подсвиты, 2 — нижнемамырской подсвиты, 3 — усть-кутской свиты, 4 — верхоленской свиты. Остальные усл. обозн. см. на рис. 21.

Согласно данным Л. Г. Страхова [1960] и Н. В. Павлова [1961], в геологическом строении района принимают участие породы мамырской (O_2) и братской (O_3) свит (рис. 11.18, 11.19). Центральная часть месторождения, окаймленная с севера и юга траппами, сложена брекчиевидными породами, относимыми условно к туфогенному отделу тунгусской свиты. Отложения мамырской свиты представлены слюдястыми аргиллитами, песчаниками с глинисто- или цеолитово-карбонатным цементом.

Среди пород братской свиты, в ее нижней части, присутствуют аргиллиты с редкими прослоями и линзами песчаников и алевролитов.

Пирокластические породы тунгусской свиты пермо-триасового возраста представлены туфами, туффитами, туфобрекчиями и реже агломератами. Вблизи рудной зоны в цементе обломочных пород появляются диопсид, эпидот, актинолит, гранат, кальцит и магнетит.

Измененные взрывные брекчи представлены преимущественно гранат-пироксен-хлорито-кальцитовыми породами. Там, где брекчи не подвержены процессам изменения, в составе обломков присутствуют аргиллиты, песчаники, габбро-долериты, микродолериты и порфирито-базальты.

Породы трапповой серии относятся к Падунскому интрузиву, имеющему форму силла [Павлов, 1961]. Непосредственно в районе месторождения траппы облекают вулканическую трубку с трех сторон и частично проникают в нее по трещинам в пирокластических породах, образуя пластовые интрузии и дайки. Последние внутри вулканической трубки приурочены в большинстве случаев к эруптивным контактам. Как правило, дайки выклиниваются, не достигая поверхности. Трапповые тела представлены оливковыми долеритами и габбро-долеритами с подчиненным развитием долеритовых порфиритов, в состав которых входит оливин, моноклинный пироксен ряда клиноэнстатит--диопсид, плагиоклазы № 42—58, магнетит, апатит, ильменит, реже встречается кварц и калиевый полевой шпат. Из вторичных минералов отмечается хлорит, эпидот, серпентин, альбит и окислы железа.

Образование месторождений ангаро-илимского типа [Павлов, 1961] традиционно связывается с деятельностью глубинных магматических очагов, когда отделившиеся от базальтовой магмы высокотемпературные растворы восходили по тектонически ослабленным зонам. На основании стратиграфического положения месторождения Н. В. Павлов [1961] делает вывод о том, что формирование рудных зон и тел происходило на сравнительно небольшой глубине, не превышающей 600—800 м от поверхности до верхних кромок магнетитовых тел. Предполагается, что месторождение образовалось в несколько этапов. На раннем этапе в зоне дробления образуются скарны гранат-пироксенового состава. На втором, собственно рудном, этапе образовались вкрапленные магнетитовые руды и руды брекчиевидного облика, а на заключительных стадиях — произошло формирование жильных магнетитовых тел, секущих брекчиевидные руды. Появление хлорита, карбонатов и сульфидов относится к третьему этапу, а заключающий этап на месторождении фиксируется выпадением опала, горного хрусталя, пирита и кальцита.

По текстурным особенностям [Страхов, 1960] руды подразделяются на вкрапленно-брекчиевидные, брекчиевидные, кокардовые, вкрапленные (кальцитом-магнетитовые), слоистые и сетчатопрожилковые. Среди жильных руд выделяются полосчатые, массивные, поперечно-шестоватые и оолитовые разновидности. В дополнение к этому среди жильных руд Н. В. Павлов [1961] выделяет натечно-скорлуповатую, почковидную (друзовую) и брекчиевую текстуры.

Текстурные особенности руд Красноярского месторождения характеризуют два типа образований: руды, возникшие при пропитывании и цементации рудным веществом взрывчатых брекчий, выполняющих вулканическую трубку, и руды, образовавшиеся в трещинных полостях. Для первого типа характерно наличие включений обломков долеритов, базальтов и осадочных пород, нацело замещенных гранатом, хлоритом и другими минералами. Эти обломки сцементированы мелкозернистым минеральным агрегатом, обычно состоящим из магнетита и подчиненного

количества граната, кальцита, хлорита, иногда эпидота и гидрослюд. Наблюдаются инъекции рудного вещества по трещинкам с периферии внутрь обломков. На некоторых участках отдельные обломки как бы заключены в рубашку из тонкозернистого агрегата магнетита. В кокардовых рудах магнетит также располагается преимущественно вокруг реликтов обломков, входящих в состав брекчий. Создается впечатление, что оба типа рудных образований Красноярского месторождения были сформированы внедрением жидкотекучей преимущественно ферритной жидкости в эксплозионные брекчии вулканической трубки. Пропитывание рудной жидкостью брекчированной массы приводило не только к обрастанию обломков магнетитовой корочкой, но и способствовало скарнированию обломочного материала вулканической трубки в связи с наложением на них теплового поля рудной интрузии. Наличие поровых водных растворов в пределах отдельных обломков эксплозионной брекчии способствовало массообмену между рудными расплавами и нерудными обломками, предопределяя более глубокую проработку обломочного материала. Размещение Красноярского магнетитового месторождения целиком в пределах «трубки взрыва» и тот факт, что строение рудной массы месторождения определяется строением взрывных брекчий этой трубки и зияющими трещинами, возникшими в период рудоотложения при четко выраженном эффекте пропитывания и цементации взрывных брекчий рудным веществом, могут свидетельствовать о магматическом генезисе магнетитового оруденения. Явления замещения рудным веществом нерудных обломков с периферии наряду со скарнированием этих обломков — дополнительное свидетельство высокой агрессивности жидкотекучей ферритной магмы. Что же касается руд с оолитовой, натечно-скорлуповатой и почковидной текстурами, то их образование при кристаллизации ферритной магмы, внедрившейся в зияющие трещины, следует признать наиболее естественным явлением.

Не противоречит магматической гипотезе и состав газов из включений в магнетитовых рудах Красноярского месторождения [Андреева и др., 1977]. Здесь, как и на Тейском месторождении, нами зафиксированы повышенные содержания водорода в магнетитовых рудах, что свидетельствует о высоком парциальном давлении водорода в исходных ферритных расплавах. Косвенным подтверждением магматической природы руд Красноярского месторождения служит широкое развитие магномагнетита во всех типах руд. Объяснение этому следует искать в специфике начальных этапов процессов ферритизации базальтоидных расплавов, богатых не только железом, но и магнием. Действительно, если учесть, что вероятность ассимиляции щелочных галогенидов базальтоидным расплавом достаточно велика, то обособление рудно-галогенидной жидкости не должно вызывать особых затруднений. В этом случае в рудном расплаве помимо железистых и магнетитовых ферритов должны присутствовать и щелочные галогениды, наиболее распространенный из которых хлорид натрия.

Следует думать, что растворение хлорида натрия в ферритной жидкости на магматическом этапе будет способствовать не только дальнейшему снижению вязкости ферритного расплава и увеличению его жидкотекучести, но и предопределит, при кристаллизации рудно-галогенидной жидкости, появление галит-магнетитовых руд, как это и было установлено на Коршуновском месторождении.

Следует подчеркнуть еще одну особенность рудных образований Красноярского месторождения. При изучении оруденелых взрывоопасных брекчий установлено, что если магнетит кристаллизуется, как правило, на поверхности обломков эруптивных брекчий в виде своеобразной «рубашки»-корочки, то в промежутках между обломками кристаллизуется кальцит окончательно цементируя эруптивную брекчию. Можно предположить, что карбонат и ферритная фаза транспортировались в виде карбонатно-ферритного расплава, эвтектическая точка которого должна определиться температурами 550—650°C, как это установлено для собственно карбонатитовых расплавов. Ассимиляция хлорида натрия, вероятно, будет способствовать дальнейшему снижению температуры эвтектической точки расплава. Учитывая эту специфику, легко себе представить, что внедрение в взрывоопасные брекчи вулканической трубки легкоплавкой и жидкотекучей рудно-карбонатно-хлоридной жидкости приведет к пропитыванию ею брекчий. Распад расплава при резком его охлаждении в результате внедрения в слабопрогретые обломочные породы взрыва должен способствовать кристаллизации магнетита на поверхности обломков брекчий, а остаточной жидкости преимущественно карбонатного состава — в межобломочном пространстве. В конечном итоге этот процесс приведет к цементации одетых в магнетитовую рубашку обломков эруптивных брекчий.

Схема магматического генезиса магнетитового оруденения и близкоодновременного формирования всех типов руд месторож-

Т а б л и ц а 8

Химический состав магномагнетитов Красноярского месторождения

Оксид	Магномагнетит из			Оксид	Магномагнетит из		
	блочно-брекчиевых руд	брекчиевых руд	колломорфных окислов		блочно-брекчиевых руд	брекчиевых руд	колломорфных окислов
SiO ₂	1,37	4,56	2,58	MnO	0,24	0,42	0,093
Al ₂ O ₃	2,45	2,52	2,99	Co	0,0092	0,0072	0,043
Fe ₂ O ₃	72,49	72,9	68,39	Ni	0,0053	0,0033	0,0028
FeO	19,82	13,07	21,26	Cr ₂ O ₃	Не обн.	Не обн.	Не обн.
TiO ₂	0,59	0,56	0,40	V ₂ O ₅	0,015	0,0035	0,0035
CaO	0,56	0,63	0,42	П. п[. п.	—	1,45	1,74
MgO	2,62	3,8	2,35	С у м м а	100,15	99,91	100,22

Примечание. Аналитик А. В. Ефремова, ИГиГ СО АН СССР.

дения в результате практически одноактного внедрения рудного расплава в эксплозионные брекчии и в зияющие трещины требует соблюдения еще одного требования — химической однородности магнетитов из всех типов руд. Именно об этой однородности свидетельствуют химические анализы магнетита или, вернее, магоммагнетитов из различных типов руд Красноярского месторождения (табл. 8).

Отсутствие значимых различий в составе магоммагнетитов позволяет сделать вывод о том, что их образование действительно связано с внедрением однородной жидкости, гомогенизация которой была достигнута еще в очаге, где протекали процессы ферритизации силикатного расплава, ликвационные явления и обогащение преимущественно рудного расплава.

Химическая однородность магоммагнетитов сохраняется даже в случае проявления процессов замещения в приконтактных зонах рудной интрузии.

Наблюдаемые на месторождении постепенные переходы магнетито-кальцитовых жил к вкрапленным, брекчиевидным и кокардовым рудам служат дополнительным подтверждением выдвигаемых положений.

Итак, предлагая новую магматическую модель для объяснения генетических особенностей Красноярского месторождения, хотелось бы напомнить, что вывод о магматическом генезисе базируется не только на общем физико-химическом анализе ферритобразующих систем. Этот анализ применительно к Красноярскому объекту проведен с учетом специфики геологических условий данного района, детальных исследований процессов оруденения и околорудных изменений, проведенных автором ранее [Павлов, 1965].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования завершают серию работ по физико-химическому изучению эволюции силикатных расплавов с учетом роли свободных ионов кислорода и величины P_{O_2} при структурной перестройке силикатных расплавов на магматической стадии, которые были начаты еще в 1976 г. [Павлов, 1976]. Позднее [Павлов, 1979; Павлов, Дымкин, 1979] на основании методов равновесной термодинамики с привлечением данных по физико-химии пирометаллургических процессов был установлен и описан еще ряд закономерностей по сульфидизации и ферритизации силикатных расплавов, предопределяющих их перерождение с последующим разделением на рудную и силикатную жидкости.

Однако, если в предыдущих работах процессы ферритизации в силикатных расплавах рассматривались автором в общем случае для некоторых абстрактных моделей без учета конкретной геологической обстановки, в которой зарождались и развивались магматические ферритообразующие системы, то в настоящей работе термодинамическому анализу были подвергнуты такие модели взаимодействия исходных силикатных расплавов с вмещающими толщами, реализация которых в природных условиях не вызывала сомнения. Прежде всего, это касается влияния ассимиляции силикатными расплавами карбонат-, ангидрит- и галитсодержащих осадков на перерождение и дифференциацию расплавов в связи с активизацией процессов ферритизации на магматической стадии.

В данной работе были предприняты попытки оценить с термодинамических позиций наиболее реальные источники окислительных агентов в магме, позволяющие перевести силикатные расплавы в разряд ферритообразующих систем. Именно всесторонний термодинамический анализ с чисто теоретических позиций позволил выдвинуть и обосновать основные критерии, предопределяющие зарождение и эволюцию рудно-магматического комплекса с последующим внедрением силикатных и рудных (ферритных) расплавов в ослабленные зоны вышележащих толщ. Возникающие при становлении ферритных интрузий рудные магнетитовые тела рассматриваются автором как комагматы рудно-магматического комплекса.

Основным методом исследования закономерностей развития магматических процессов был метод термодинамического анализа как новых, так и уже известных химических реакций. Этот метод позволил наметить и реально оценить новые закономерности образования и разрушения молекул и структурных группировок в силикатных, силикатно-ферритных и ферритных расплавах. Расчет величин P_{O_2} , констант равновесия реакций при различных температурах, а также переход от констант равновесия к равновесным концентрациям позволили оценить новые закономерности и наметить вероятное направление химической и физической эволюции магматических систем при формировании магматических магнетитовых месторождений.

Новое направление в рудно-магматической геологии, развиваемое в данной монографии, по мнению автора, позволяет более объективно оценить роль ферритизации в процессе эволюции силикатных расплавов. Более того, создается впечатление, а физико-химические расчеты, эксперименты и материалы по магматическим магнетитовым месторождениям подтверждают это, что именно процессы ферритизации в силикатных расплавах лежат в основе эффективной дифференциации силикатной жидкости, приводящие к образованию не только магматических магнетитовых месторождений, но и, прежде всего, предопределяющие формирование сложных магматических комплексов, по отношению к которым рудные магнетитовые тела, рудные порфиры и порфиры являются комагматичными образованиями.

В работе впервые дается наиболее полное физико-химическое обоснование условий образования магматических магнетитовых месторождений. При этом акцентируется внимание на том, что одной из главных причин появления и обособления рудных ферритных магм в процессе перерождения силикатных расплавов является обогащение последних щелочными компонентами и водой при относительном постоянстве P_{O_2} , задаваемом термической диссоциацией силикатов и окислов, входящих в состав исходных магм. В свете установленных закономерностей генетическая связь магматических магнетитовых месторождений со щелочными породами обуславливается в первую очередь ростом активности щелочей, предопределяющих возрастание окислительных свойств силикатных расплавов, что лежит в основе процессов ферритизации этих расплавов и их ликвиации на собственно силикатную и окисно-ферритную магмы.

В целом, учитывая неизбежность и однонаправленность процессов ферритизации силикатных расплавов на магматической стадии процесса, автор приходит к выводу о более широком развитии магматических магнетитовых месторождений, чем это предполагалось ранее.

- Андреев В. И., Ковалев Г. Н. Кристаллизация базальтовых стекол (пирокластические материалы Толбачинского извержения 1975—1976 гг.). — Вулканология и сейсмология, 1981, № 1, с. 37—50.
- Андреев Н. С., Мазурин О. В., Порай-Кошиц Е. А., Роскова Г. П., Филипович В. Н. Явления ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974. 220 с.
- Андреева Т. А., Васильев А. И., Молчанов В. И., Павлов А. Л. Состав газов флюидных включений в минералах руд ряда железорудных месторождений Сибири и некоторые вопросы рудообразования. — В кн.: Проблемы дифференциации вещества в магматических и рудообразующих процессах. Новосибирск: Наука, 1977, с. 77—93.
- Антипин Л. Н., Важенин С. Ф. Электрохимия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1964. 356 с.
- Банников О. Л., Королюк В. Н., Павлов А. Л. Вторичные магнетиты в серпентинитах Чукотки и Камчатки. — В кн.: Петрология гипербазитов и базитов Сибири, Дальнего Востока и Монголии. Новосибирск: Наука, 1980, с. 74—98.
- Барт Т., Рамберг И. Кольцевой комплекс Фен. — В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, 1969, с. 234—264.
- Богацкий В. В., Курцерайте Ш. Д. Закономерности размещения метасоматических магнетитовых месторождений Западного Саяна. М.: Недра, 1966. 173 с.
- Бондарев В. Б., Поршнева Н. В. Количественный анализ продуктов термического синтеза, моделирующего вулканическое извержение, газохроматографическим методом (система $\text{CH}_4\text{—H}_2\text{O}$). — Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 2, с. 455—458.
- Вахрушев В. А. Галит-магнетитовые руды Сибирской платформы. — Геол. рудн. месторожд., 1981, № 6, с. 100—104.
- Велинский В. В. Кембрийский вулканизм Западного Саяна. Новосибирск: Наука, 1968. 155 с.
- Витте Л. В., Василевский А. М., Шарловская Л. А. Перестройка коры и магнитное поле юга Восточной Сибири. — Геол. и геофиз., 1979, № 10, с. 13—28.
- Воларович М. П. К вопросу о вязкости расплавленных минералов и изверженных горных пород. — В кн.: Труды Петрографического института. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1938, с. 225—234.
- Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 520 с.
- Грейг Дж. В. Явление несмешиваемости в силикатных расплавах. — В кн.: Классические работы по физико-химии силикатов. Л., 1937, с. 125—185.
- Григорьев Д. П. Несмешимость силикатных расплавов, близких по составу к природным горным породам. — Зап. Всерос. минералог о-ва, 1935, т. 64, вып. 1, с. 250—265.
- Даусон Дж. Б. Олдонью-Ленгаи — действующий вулкан с потоками лав натровых карбонатитов. — В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, 1969, с. 169—181.
- Дербинов И. В. Тейско-Тузукхинский железорудный район Кузнецкого Алатау. Томск, 1935. 145 с.

- Дервиз В. М. Месторождение магнитного железняка горы Благодати.— В кн.: Труды Петрографического института. М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1938, с. 5—44.
- Дымкин А. М. Петрология и генезис магнетитовых месторождений Тургая. Новосибирск: Наука, 1966. 168 с.
- Дымкин А. М., Павлов А. Л., Калугин И. А., Долгушин С. С. О ликвидации рудно-силикатного вещества и возможном механизме разделения компонентов в расплаве.— В кн.: Проблемы генезиса железорудных месторождений Сибири. Новосибирск: Наука, 1979, с. 4—11.
- Долгушин С. С. Рудные порфиры Анзасского магнетитового месторождения Западного Саяна.— В кн.: Новые данные по магматизму Алтае-Саянской складчатой области. Новосибирск, 1974, с. 96—99.
- Долгушин С. С., Микубаев М., Алабин Л. В. Эксплозивные брекчии Тейско-Абагасского рудного поля в связь с ними оруденения (Кузнецкий Ала-тау).— В кн.: Проблемы генезиса железорудных месторождений Сибири. Новосибирск, 1979, с. 66—78.
- Есин О. А. О применении статистической термодинамики к расплавленным силикатам.— Геохимия, 1976, № 7, с. 1005—1020.
- Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия прометаллургических процес-сов. Ч. II. М.: Металлургия, 1966. 703 с.
- Ершов Г. С., Черняков В. А. Взаимодействие фаз при вылавке легирован-ных сталей. М.: Металлургия, 1973. 264 с.
- Желобов П. П., Куликов А. П., Абрамов Б. А. Исследование кристаллизации ультраосновного расплава.— В кн.: Петрография ультраосновных и щелочных пород Урала. Свердловск: Изд-во АН СССР Уральского научного центра, 1978, с. 83—86.
- Заварицкий А. Н. О классификации магматических рудных месторождений.— Изв. Геолкома, 1926, 45, № 2, с. 3—15.
- Заварицкий А. Н. Гора Магнитная и ее месторождения руд. М., 1922. 280 с.
- Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 480 с.
- Займских Н. В. Изучение физико-химических свойств расплавов, имеющих значение для металлургии. Автореф. канд. дис. Свердловск, 1951. 18 с.
- Зимин С. С. К вопросу о генезисе железных руд коргонского типа на Алтае.— В кн.: Железорудные месторождения Алтае-Саянской горной области. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 38—47.
- Зотов И. А., Олейников Б. В., Округин А. В., Курдюков Е. Б. Оценка физико-химических условий появления и устойчивости самородных метал-лов в магматических условиях.— Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 5, с. 1260—1264.
- Калугин А. С. Алтайский железорудный район.— В кн.: Железорудные месторождения Алтае-Саянской горной области. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 38—47.
- Калугин А. С. Атлас текстур и структур вулканогенно-осадочных железных руд Алтая. Л.: Недра, 1970. 176 с.
- Калугин И. А. Метаморфизм и метасоматоз железных руд Холзунского мес-торожения на Алтае. Новосибирск: Наука, 1976, 102 с.
- Карапетьянец М. Х., Карапетьянец М. Л. Основные термодинамические кон-станты неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 470 с.
- Карпов И. К., Казьмин Л. А. «Селектор БЭМС-6» — программный комплекс физико-химических расчетов природного минералообразования.— В кн.: Методы прикладной математики в геологии и геофизике. Якутск, 1980, с. 61—66.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термо-динамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968. 143 с.
- Кассандров Э. Г. Взаимоотношения и условия образования апатит-магнети-товых и гематитовых руд Коксинско-Холзунской железорудной зоны на Алтае.— В кн.: Проблемы генезиса, закономерности размещения и перспективы железоруднения Алтае-Саянской складчатой области. Новосибирск, 1974, с. 63—72.

- Кассандров Э. Г. О рудных эффузивах и туфах железорудных месторождений Алтая.— В кн.: Рудоносность вулканоплутонических комплексов Сибири. Новосибирск: Наука, 1979, с. 25—35.
- Косале Я. А. и др. Геохимия редких элементов в процессе образования известковых скарнов.— В кн.: Золото и редкие элементы в геохимических процессах. Новосибирск: Наука, 1976, с. 196—234.
- Корель В. Г. О железоруденении и генетических типах интрузий.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 8, с. 33—41.
- 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 влияние ее на скорость восстановления окислов железа.— В кн.: Восстановление и рафинирование железа. М.: Наука, 1968, с. 32—59.
- Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургия, 1969. 575 с.
- Кусков О. Л., Хитаров Н. И. Окислительно-восстановительные условия в мантии Земли и на ее границе с ядром.— Геохимия, 1974, № 1, с. 18—29.
- Кузевный В. С. Магматические формации Юго-Западного Алтая и их металлогения. Алта-Ата: Наука, 1975. 342 с.
- Кузнецов В. А. Тектоника Западной Сибири. Горный Алтай.— В кн.: Геология СССР. Т. 14. Западная Сибирь. М.: Недра, 1967, с. 538—551.
- Кузнецов Ю. А. Об интрузиях Кузнецкого Алатау и их рудоносности.— Вестник Западно-Сибирского геологоразведочного треста, 1932, вып. 3-4, с. 12—27.
- Кузнецов Ю. А. Железоруденение и генетические типы интрузий.— Изв. АН СССР. Сер. геол. 1956, № 2, с. 12—27.
- Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: Физматгиз, 1962. 247 с.
- Лапин Б. Н. Девонский вулканизм и его роль в металлогении Горного Алтая.— В кн.: Вопросы геологии и металлогении Горного Алтая. Новосибирск: Наука, 1963, с. 71—155.
- Лапин С. С. Магнетитовые рудные тела, их строение и магнитные свойства. Новосибирск: Наука, 1976. 236 с.
- Лебедев П. И. Железорудные месторождения Горной Шории в связи с геохимическими исследованиями Кузнецкого Алатау.— Труды Июльской сессии АН СССР 1932 г. Проблемы Урало-Кузбасского Комбината. М.: Изд-во АН СССР, 1933.
- Лебедев П. И. Петрографо-геохимические исследования районов железорудных месторождений Кузнецкого Алатау.— В кн.: Материалы по петрографии и геохимии Кузнецкого Алатау и Алтая. М.: Изд-во АН СССР, 1934. 4
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю. О Гороблагодатском месторождении магнитного железняка.— Изв. Спб. политехнического института, 1907, № 8.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Заметка о щелочных породах.— В кн.: Избранные труды. Т. III. М.: Изд-во АН СССР, 1952, с. 267—273.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Магматические месторождения железных руд.— В кн.: Избранные труды. Т. III. М.: Изд-во АН СССР, 1952, с. 385—395.
- Летников Ф. А., Медведев В. Я., Иванова Л. А. Взаимодействие гранитного расплава с карбонатами и силикатами. Новосибирск: Наука, 1978. 152 с.
- Лутц Б. Г., Петерсилье И. А., Каржавин В. К. Состав газообразных веществ в породах верхней мантии Земли.— Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 2, с. 440—443.
- Мазуров М. П., Васильева А. И., Единцев Е. С. Строение, минеральный состав и черты генезиса железных руд Ярышкольского месторождения (Западный Саян).— В кн.: Рудная зональность и физико-химия гидротермальных систем. Новосибирск: Наука, 1980, с. 95—104.

- Мак-Дайармид.** Галогено-галогеноид — производные силанов. — В кн.: Синтезы неорганических соединений. Т. 1. М.: Мир, 1966, с. 182—221.
- Малышев 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. 432 с.
- Мельшер Ж. С.** Карбонатиты Якупиранги, Сан-Паулу, Бразилия. — В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, 1969, с. 182—194.
- Микубаев В. М.** Дорудные трещинные структуры Тейского рудного поля и их роль в локализации рудных тел (Кузнецкий Алатау). — В кн.: Проблемы генезиса железорудных месторождений Сибири. Новосибирск: Наука, 1979, с. 62—65.
- Набоко С. И.** Вулканические экзальтации и продукты их реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 303 с.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.** Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
- Новохатский И. А.** Газы в оксидных расплавах. М.: Metallургия, 1975. 216 с.
- Обручев В. А.** Рудные месторождения. Л.— М., 1934.
- Овчинников Л. Н.** Полигенность скарновых железорудных месторождений. — Геол. рудн. месторожд., 1980, № 3, с. 58—73.
- Павлов А. Л.** Некоторые особенности формирования брекчиевидных пород Тейского рудного поля. — Геол. и геофиз., 1964а, № 6, с. 83—96.
- Павлов А. Л.** Низкотемпературный гидротермальный синтез гематита и магнетита. — Геол. и геофиз., 1964б, № 11, с. 25—39.
- Павлов А. Л.** О метасоматических оолитах и концентрически зональных образованиях Красноярского месторождения (Ангаро-Илимский район). — Геол. и геофиз., 1965, № 4, с. 95—98.
- Павлов А. Л.** Влияние парциального давления кислорода и температуры на образование ферритов магния и железа в парагенезисе с гематитом. — Геол. и геофиз., 1967, № 1, с. 33—43.
- Павлов А. Л.** Физико-химическое моделирование процессов формирования магматогенного магнетитового оруденения. — В кн.: Генетические модели эндогенных рудных формаций. Т. I. Новосибирск, 1974, с. 86—87.
- Павлов А. Л.** Эволюция физико-химических параметров гидротермальных систем при рудообразовании. Новосибирск: Наука, 1976. 304 с.
- Павлов А. Л.** Гидриды и их роль в формировании силикатных расплавов и гидротермальных систем в земной коре. — В кн.: Проблемы дифференциации вещества в магматических и рудообразующих процессах. Новосибирск: Наука, 1977, с. 15—33.
- Павлов А. Л.** Термодинамика процессов сульфидизации в силикатных расплавах и проблемы сульфидного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979. 80 с.
- Павлов А. Л.** Петрологические и рудогенетические аспекты ферритизации силикатных расплавов. — В кн.: Физико-химическое моделирование в геохимии и петрологии. Иркутск, 1980, с. 136.
- Павлов А. Л., Дымкин А. М.** Ферритизация природных силикатных систем и причины их дифференциации. В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Т. I. Новосибирск, 1977. с. 24.
- Павлов А. Л., Дымкин А. М.** Ферритизация природных силикатных систем и причины их дифференциации. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Т. I. Новосибирск: Наука, 1979а, с. 77—82.
- Павлов А. Л., Дымкин А. М.** Термодинамика процессов ферритизации в силикатных расплавах и проблемы рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979б. 89 с.
- Павлов А. Л., Ревердатто В. В.** О генезисе магномагнетита. — Геол. и геофиз., 1965, № 12, с. 73—79.
- Павлов А. Л., Слободской Р. М.** Механизм извержения вулкана Тятя в 1973 году. — Геол. и геофиз., 1976, № 6, с. 46—53.

- Павлов Н. В. Магномангнетитовые месторождения района Тунгусской синеклизы Сибирской платформы. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 224 с.
- Пермяков А. А. Типоморфные особенности магнетита Коршуновского и Тейского месторождений. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1979. 18 с.
- Персиков Э. С. Взаимосвязь вязкости магматических расплавов с некоторыми закономерностями кислого и основного магматизма.— Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 2, с. 426—429.
- Петренко И. Г., Филиппова В. И. Термодинамика реакций превращения углеводородов C_1 — C_5 . М.: Химия, 1972. 152 с.
- Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М.: Наука, 1973. 318 с.
- Петрографический словарь Ф. Ю. Левинсон-Лессинга и Э. А. Струве. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 448 с.
- Петрография. Ч. I. М.: Изд-во МГУ, 1976. 384 с.
- Поляков Г. В. Палеозойский магматизм и железоруднение юга Средней Сибири. Новосибирск: Наука, 1971. 310 с.
- Поляков Г. В., Сергеева Е. С., Телешев А. Е. Рудоносный габбро-альбититовый магматический комплекс района Азасского месторождения.— В кн.: Основные идеи М. А. Усова в геологии. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1960, с. 295—318.
- Поляков Г. В., Телешев А. Е. Магматические комплексы района Тейской группы железорудных месторождений (Кузнецкий Алатау).— В кн.: Основные идеи М. А. Усова в геологии. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1960, с. 266—294.
- Пономарев В. Г. О классификации вулканогенных железных руд Алтая.— Геол. и геофиз., 1968, № 11, с. 52—60.
- Попов В. Е. Девонские осадочно-вулканогенные толщи западной части Горного Алтая и их металлогения. Л.: Недра, 1967. 151 с.
- Пополитов Э. И., Волынец О. Н. Геохимические особенности четвертичного вулканизма Курило-Камчатской островной дуги и некоторые вопросы петрогенезиса. Новосибирск: Наука, 1981. 183 с.
- Порошин Е. Е. Магнетиты вулканогенных пород Урала.— Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 4, с. 941—944.
- Поспелов Г. Л. О явлениях замещения при образовании пород эффузивного облика и особенностях некоторых рудоносных магматических комплексов Западной Сибири.— В кн.: Магматизм и связь с ними полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 345—372.
- Поспелов Г. Л. Структурно-геологические закономерности размещения железорудных районов Алтае-Саянской области.— Изв. восточных филиалов АН СССР, 1957, № 3, с. 12—26.
- Поспелов Г. Л. Геологические особенности размещения и строения главных железорудных районов и эндогенных железорудных месторождений Алтае-Саянской области.— В кн.: Железорудные месторождения Алтае-Саянской горной области. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 195—260.
- Поспелов Г. Л., Кинэ О. Г. Тейско-Тузухсинская группа железорудных месторождений.— В кн.: Железорудные месторождения Алтае-Саянской горной области. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 332—382.
- Поспелов Г. Л., Лапин С. С. Главные типы текстур руд и скарнов контактово-метасоматических железорудных месторождений.— В кн.: Железорудные месторождения Алтае-Саянской горной области. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 148—171.
- Поспелов Г. Л., Павлов А. Л. О переходных явлениях от магматического к гидротермальному замещению.— В кн.: Геология и генезис магнетитовых месторождений Сибири. М.: Наука, 1967, с. 47—65.
- Пузанов Л. С. О происхождении галита в магнетитовых рудах Коршуновского месторождения.— Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 2, с. 483—485.
- Пузанов Л. С., Париевский А. И., Кашищева Е. Н. О двух разновидностях высокотемпературного ангидрита на Селингарском месторождении апатита.— Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 5, с. 1170—1172.

- Ритман А. Вулканы и их деятельность. М.: Мир, 1964. 437 с.
- Русс К., Оррис Ф., Морага А., Агилар А. Генезис Чилийских железорудных месторождений мезозойского возраста. — В кн.: Геология и геохимия рудных месторождений. Труды XIII международного геологического конгресса. М.: Мир, 1971, с. 168—182.
- Рябов В. В. Магнетиты из метасоматитов Талнахского рудного узла. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. IX. Новосибирск: Наука, 1976, с. 113—125.
- Снижков В. И. Температурные условия образования магнетитовых руд скарновых месторождений. — В кн.: Теоретическая и генетическая минералогия. Новосибирск: Наука, 1980, с. 73—83.
- Скиннер Б. Дж., Пек Д. Л. Несмешивающийся сульфидный расплав с острова Гавайи. — В кн.: Магматические рудные месторождения. М.: Недра, 1973, с. 195—207.
- Слободской Р. М. Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах. Новосибирск: Наука, 1981. 135 с.
- Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1969, 688 с.
- Смит Ф. Г. Физическая геохимия. М.: Недра, 1968. 476 с.
- Соболев Н. Д. Проблема ультраосновной магмы. — В кн.: Магматизм, формирования кристаллических пород и глубины Земли. Ч. I. М.: Наука, 1972, с. 101—102.
- Сперр Дж., Линдгрэн, Фогт И. О рудной магме. — Москва — Новосибирск — Ленинград: Государственное научно-техническое горно-геолого-нефтяное издательство, 1933. 148 с.
- Старостин В. И., Кудрявцева Г. П. Магнетитовая лава древнечетвертичного вулкана Лако (Северное Чили). — Геол. рудн. месторожд., 1973, № 3, с. 102—111.
- Страхов Л. Г. Ангаро-Илимские железорудные месторождения трапной формации южной части Сибирской платформы. М.: Геолтехиздат, 1960.
- Теснер П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972. 136 с.
- Терновой В. И., Афанасьев Б. В., Сулимов Б. И. Роль магматических и метасоматических процессов при формировании Ковдорского массива и связанных с ними полезных ископаемых. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Недра, 1975, с. 185—195.
- Третьяков Ю. Д. Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967, 304 с.
- Трухин Ю. П., Серафимова Е. К., Шувалов Р. А. Окислительно-восстановительные реакции и температурные неоднородности поверхности шлаковых конусов. — Вулканология и сейсмология, 1980, № 6, с. 33—42.
- Тейлор Х. П., Нобл Дж. А. Происхождение магнетита в зональных ультрамафических комплексах Юго-Восточной Аляски. — В кн.: Магматические рудные месторождения. М.: Недра, 1973, с. 151—171.
- Уиллемз Дж. Геология Бушвельдского комплекса — крупнейшего вместилища магматических рудных месторождений. М.: Недра, 1973а, с. 7—25.
- Уиллемз Дж. Ванадиевые магнетитовые руды Бушвельдского комплекса. — В кн.: Магматические рудные месторождения. М.: Недра, 1973б, с. 129—150.
- Уилли П. Дж. Проблема образования карбонатитов в свете экспериментальных данных. Возникновение и дифференциация карбонатитовой магмы. — В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, 1969, с. 265—300.
- Усов М. А. Краткий курс рудных месторождений. Томск: Клубуч, 1933. 200 с.
- Усов М. А. Железорудные месторождения Западно-Сибирского края. — В кн.: Труды конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1937, с. 161—179.
- Урунбаев К., Шарипов Г. Т., Мещанинов Е. З. О природе магнетитовой залежи в андезитах Алмалыка (Восточный Узбекистан). — Узбек. геол. журнал, 1979, № 5, с. 28—32.
- Ферсман А. Е. Избранные труды. Т. IV. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 588 с.

- Филипович В. Н., Дмитриев Д. Д.** Статистическая модель ликвации трех-компонентных стекол.— В кн.: Стеклообразное состояние. Л.: Наука, 1971, с. 60—62.
- Фишер Р.** Несмесимость расплавов, содержащих окислы тяжелых металлов, силикаты и фосфаты и значение несмесимости для геохимии и учения о рудных месторождениях.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: ИЛ, 1954, с. 411—458.
- Харламов Е. С.** Включения расплавов в минералах железных руд и карбонатов массива Ковдор.— Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 1, с. 169—172.
- Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Дорфман А. М., Слуцкий А. Б.** Вязкость сухих и водосодержащих базальтовых расплавов под давлением.— Геохимия, 1978, № 6, с. 900—905.
- Хитаров Н. И., Пугин В. А.** Ликвация в природных силикатных системах.— Геохимия, 1978, № 6, с. 803—820.
- Чепижный К. И.** О возможном механизме расслоения силикатных расплавов.— Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 2, с. 389—392.
- Чернышева Е. А.** Минералы карбонатов как индикаторы условий их образования. Новосибирск: Наука, 1981. 153 с.
- Шарапов В. Н., Голубев В. С., Рыбалкина Р. Д.** Экспериментальное изучение элементов динамики формирования биметасоматических скарпов.— В кн.: Физическое и физико-химическое моделирование рудообразующих систем. Новосибирск: Наука, 1973, с. 115—133.
- Шеньо М.** Вулканические газы Этны (Сицилия).— В кн.: Геохимия современных вулканических процессов. М.: Мир, 1965, с. 58—60.
- Шнейдерх Г.** Рудные месторождения. М.: ИЛ, 1958. 502 с.
- Щека С. А., Пятков А. Г., Вржосек А. А. и др.** Парагенезис микроэлементов магнетита. М.: Наука, 1980. 147 с.
- Яковлев Н. Н.** Геологический очерк рудоносной области сиенитов в Нижне-Тагильском округе на Урале.— Изв. Геолкома, 1905, № 26, с. 413—448.
- Arnason B., Sigurgeirsson T.** Deuterium content of water vapour and hydrogen in volcanic gas at Surtsey, Iceland.— *Geoch. et Cosmoch. Acta.*, 1968, v. 32, N 8, p. 807—813.
- Badham J. P. N., Morton R. D.** Magnetite — apatite intrusions and calcalkaline magmatism Camsel River, N. W. T.— *Canad. J. of Earth Sci.*, 1977, v. 13, N 2, p. 348—354.
- Bowen N. L., Tuttle O. F.** The system MgO—SiO₂—H₂O.— *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1949, v. 60, p. 439—460.
- Bird J. M., Weathers M. S.** Josiphinite: specimens from the earth's core?— *Earth and Planet Sci. Lett.*, 1975, v. 28, N 1, p. 51—64.
- Carstens H.** Liquid immiscibility in basic alkaline magmas.— *Chem. Geol.*, 1979, v. 27, N 4, p. 297—307.
- Eugster H. P., Wones D. R.** Stability relations of the ferruginous biotite, annite.— *J. Petrol.*, 1962, v. 3, p. 82—125.
- Finlayson J., Barnes J., Naughton J.** Developments in volcanic gas research, Hawaii.— In: The crust and upper mantle of the Pacific area. *Geophys. Monogr.*, N. Y., 1968, v. 12, p. 222—245.
- Fischer R.** Entmischungen in Schmelzen aus Schwermetallxygen, Silikaten und Phosphaten, Ihre geochemische und lagersätten — Kundliche Bedeutung.— *Neues Jahrb. für Min.*, 1950, v. 81, N 3, S. 315—364.
- Foster H. R.** Dependence of melt oxygen activity and Water retention on composition of amber glass.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1972, v. 55, N 7, p. 368—372.
- Förster H., Knittel U.** Petrographic observations on a magnetite deposit at Mishdovan, Central Iran.— *Econ. Geol.*, 1979, v. 74, p. 1485—1510.
- Fudali R. F.** Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas.— *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 1965, v. 29, N 9, p. 1063—1075.
- Fuller C. R., Aguirre L., Corvalan J., etc.** *Geologia y yacimientos Metaliferos de Chile*, Santiago, 1965.
- Geijer P.** The iron ores of the Kiruna type, geographical distribution, geologi-

- cal characters and origin.— Sver. Geol. Undersök, 1931, v. 367, 39 p.
- Geijer P.** Die nordschwedischen Eisenerre und verwandte Lagerstätten als beispiele eruptiver Spaltungsprozesse.— Geol. Rundschau, 1935, N 26, S. 351—366.
- Heald E. F., Naughton J., Barnes J.** The chemistry of volcanic gases use of equilibrium calculations in the interpretation of volcanic gas samples.— J. Geophys. Res., 1963, v. 68, p. 62—95.
- Hawkes H. E.** Geothermal hydrogen.— Mining Eng. (USA), 1980, v. 32, N 6, p. 671—675.
- Henriquez F., Martin R. F.** Crystal — growth textures in magnetite flows and feeder dykes, El Laco, Chile.— Canad. miner., 1978, v. 16, N 4, p. 581—589.
- Karlsson K. H.** Comments on «Equilibrium studies of Fe in alkali phosphate glasses» by R. Majumdar and D. Lahiri.— J. Amer. Ceram. Soc., 1975, v. 58, N 11-12, p. 524—525.
- Levin E. M., Block S.** Structural interpretation of immiscibility on oxide systems. I. Analysis and calculations of immiscibility.— J. Amer. Ceram. Soc., 1957, v. 40, N 3, p. 95—106.
- Naslund H. R.** Liquid Immiscibility in the system $KAlSi_3O_8$ — $NaAlSi_3O_8$ — FeO — Fe_2O_3 — SiO_2 and its application to natural magmas.— Annual Report of the director Geophysical Laboratory Carnegie Institution of Washington Year Book 75, 1976, p. 592—597.
- Park C. F. Jr.** A magnetite «flow» in Northern Chile.— Econ. Geol., 1961, v. 56, p. 431—436.
- Park C. F. Jr.** The iron ore deposits of the Pasific Basin.— Econ. Geol., 1972, v. 67, p. 339—349.
- Phillipotts A. R.** Origin of certain iron — titanium oxide and apatite rocks.— Econ. Geol., 1967, v. 62, p. 303—315.
- Robinson D. N.** Magnetite — serpentine — calcite dykes at Premier Mine and Aspects of their Relationship to kimberlite and to carbonatite of alkalic carbonatite complexes.— Physics and chemistry of the Earth, Oxford, New York, Toronto, Sidney, Paris, Braunschweig, Pergamon press, 1975, p. 61—70.
- Shunso Ishihara.** The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks.— Kogzan Tucuy, Mining Geol., 1977, v. 27, N 5, p. 293—305.
- Toop G. W., Samis C. S.** Activities of ions in silicate melts.— Trans. A. JME, 1962, v. 224(5), p. 129—152.
- Vogt J. H. R.** On the genesis of the iron ore deposits of the Kiruna type.— Geol. Törm. Stockholm Förhadl, 1927, v. 49, N 369, p. 43—55.
- Warren B. E., Pincus A. G.** Atomic consideration of immiscibility in glass systems.— J. Amer. Ceram. Soc., 1940, v. 23, N 10, p. 301—304.
- Weyl W. A., Marboe E. C.** Conditions of glass formations among simple compounds.— Glass Ind., 1960, v. 41, N 2, p. 687—695.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Часть I. Магматический тип железорудных месторождений и общие закономерности их развития и размещения	
<i>Глава I. Общие закономерности связи магматогенного магнетитового оруденения с изверженными горными породами.</i>	6
<i>Глава II. Магнетитсодержащие породы и магнетиты, ассоциирующие с главными типами изверженных горных пород</i>	16
Магнетитсодержащие породы и магнетиты группы габбро-базальта	—
Магнетитовые породы и магнетиты, связанные с породами сненитовой магмы	26
Магнетитовые породы и магнетиты (магнетитовые лавы) как производные андезитового вулканизма	38
Магнетит-апатитовые интрузии как комагматы известково-щелочного магматизма	41
Магнетитовые и магнетит-серпентин-кальцитовые породы как производные карбонатного магматизма	43
Рудные порфиры и порфириты рудных полей железорудных месторождений	51
Положительные магнитные аномалии и щелочные магматические комплексы	55
Итоги обзорных исследований	57
Часть II. Физико-химический анализ силикатных, окисных и ферритных расплавных систем в связи с проблемами магнетитового оруденения	
<i>Глава I. Физико-химические основы процессов ферритизации силикатных расплавов</i>	64
<i>Глава II. Ферритизация силикатных расплавов при росте щелочного потенциала системы</i>	78
Роль воды в ферритизации силикатных расплавов	82
Ассимиляции карбонатных пород и процессы ферритизации силикатных расплавов	84
Магматическая природа магнетит-серпентин-кальцитового парагенезиса	92
Влияние ангидрита на процессы ферритизации базальтовых расплавов	95
Влияние галогенидов щелочных металлов на формирование ферритообразующих систем	97
<i>Глава III. Экспериментальные исследования ферритообразующих систем</i>	100

<i>Глава IV. Степень окисленности железа изверженных горных пород как один из индикаторов процесса ферритизации и гибридизма силикатных расплавов</i>	104
<i>Глава V. Явления несмесимости в ферритно-силикатных системах</i>	116
<i>Глава VI. Ферритизация и деполимеризационные процессы в силикатных расплавах</i>	136
<i>Глава VII. Проблема формирования скарнов при воздействии на породы восстановленных флюидов</i>	142
<i>Глава VIII. Поведение титана в ферритообразующих системах . . .</i>	150
Часть III. Описание некоторых магматических магнетитовых месторождений	159
<i>Глава I. Общие положения</i>	—
<i>Глава II. Анзасское магнетитовое месторождение (Западный Саян)</i>	162
<i>Глава III. Ярышккольское магнетитовое месторождение Западного Саяна</i>	175
<i>Глава IV. Тейское магнетитовое месторождение Кузнецкого Алатау</i>	180
<i>Глава V. Красноярское магнетитовое месторождение Сибирской платформы</i>	189
Заключение	196
Литература	198

Аркадий Логинович Павлов

ГЕНЕЗИС МАГМАТИЧЕСКИХ
МАГНЕТИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Ответственный редактор
Виктор Николаевич Шарпов

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики
СО АН СССР

Редактор издательства *Е. Г. Макеенко*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *Ю. М. Сокольников*
Технический редактор *Г. Я. Герасимчук*
Корректоры *Г. Д. Смоляк, К. И. Сергеева*

ИБ № 23259

Сдано в набор 09.09.82. Подписано к печати 28.02.83. МН-07513. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага книжно-журнальная. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ.
л. 13. Усл. кр-отт. 13,2. Уч.-изд. л. 15. Тираж 1000 экз. Заказ № 325. Цена 2р. 30к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.