

А. В. ПИЗНИУР

## О ТЕОРЕТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. П. Смирновым 29 IX 1971)

Результаты экспериментов (<sup>1</sup>, <sup>11</sup>, <sup>16</sup>, <sup>20</sup>), исследований газожидких включений (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>, <sup>6</sup>, <sup>7</sup>, <sup>12-15</sup>, <sup>19</sup>), полевых наблюдений (<sup>9</sup>, <sup>10</sup>, <sup>17</sup>) показывают, что свойства системы  $\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , по сравнению с другими системами, должны быть наиболее близкими к свойствам эндогенных минералообразующих растворов. В данной системе углекислота, имеющая наиболее низкие критические температуру и давление будет «разрыхлять» (разуплотнять) структуру такого раствора, а хлорид натрия, наоборот, «уплотнять» ее. Поэтому соли, в том числе  $\text{NaCl}$ , повышают критические температуру и давление, сменяя таким образом кривую двухфазного равновесия  $\text{H}_2\text{O}$  к оси температур, а газы, в том числе  $\text{CO}_2$ , сначала понижают температуру и повышают давление, а затем повышают их с образованием седловидной кривой, отходящей от критической точки воды (см. рис. 1). Эти особенности  $\text{NaCl}$  и  $\text{CO}_2$  отражаются на физических свойствах системы  $\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Поведение  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и 30% раствора  $\text{NaCl}$  в отдельности известно из соответствующих РТУ-диаграмм. Сопоставление РТУ-диаграмм  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и 30% раствора  $\text{NaCl}$  в одной плоскости показало, что в определенных условиях их физические свойства, в частности плотность, могут сравняться. Так, линии равных величин удельных объемов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  пересекаются в точках (обозначено на рис. 1 крестиками), которые образуют полукруг, где следует ожидать полную смешимость углекислоты и воды: 420° С и 350 бар (удельный объем 4), 475° и 525 бар (уд. об. 3), 495° и 1100 бар (уд. об. 1,8), 450° и 1650 бар (уд. об. 1,4), 420° и 1800 бар (уд. об. 1,3), 350° и 1900 бар (уд. об. 1,2), 270° и 1875 бар (уд. об. 1,1), 230° и 1750 бар (уд. об. 1,05), 110° и 1050 бар (уд. об. 1,0), а линии с удельными объемами (плотностями) 0,9 будут пересекаться при отрицательных температурах и давлениях порядка 630° и 3800 бар.

Вблизи нулевых значений РТУ-диаграмм  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  отмечаются обыкновенные свойства воды и углекислоты. По направлению к полукругу равных удельных объемов (плотностей) следует ожидать постепенного увеличения взаимной смешимости их, а в области полукруга — полной. За полукругом углекислота может быть тяжелее воды. Так, экспериментальные данные С. Такеноучи и Дж. К. Кеннеди (<sup>16</sup>) показали, что равные плотности  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  отмечаются от 110° и 1300 бар до 260° и 2150 бар. Эти данные точно укладываются в нижнюю правую часть нашего полукруга равных удельных объемов (плотностей). При 260° и 2150 бар количества углекислоты в автоклаве равнялась 31 мол.%. При повышении давления до 2200 бар и при содержании  $\text{CO}_2$  чуть больше 31 мол.% углекислота становится тяжелее водного раствора и погружается на дно автоклава. Другими словами, «возрастание давления увеличивает растворимость  $\text{CO}_2$  в воде и воды в углекислом газе, т. е. сближает составы сосуществующих фаз до тех пор, пока не будет достигнуто давление 2150 бар» (<sup>16</sup>). Данные С. Такеноучи и Дж. К. Кеннеди нанесены на нашу РТУ-диаграмму (рис. 1), так же как и данные Ю. А. Долгова (<sup>3</sup>) о переуплотненной углекислоте, о полной смешимости  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при 240–280° и 2000 атм, о кри-

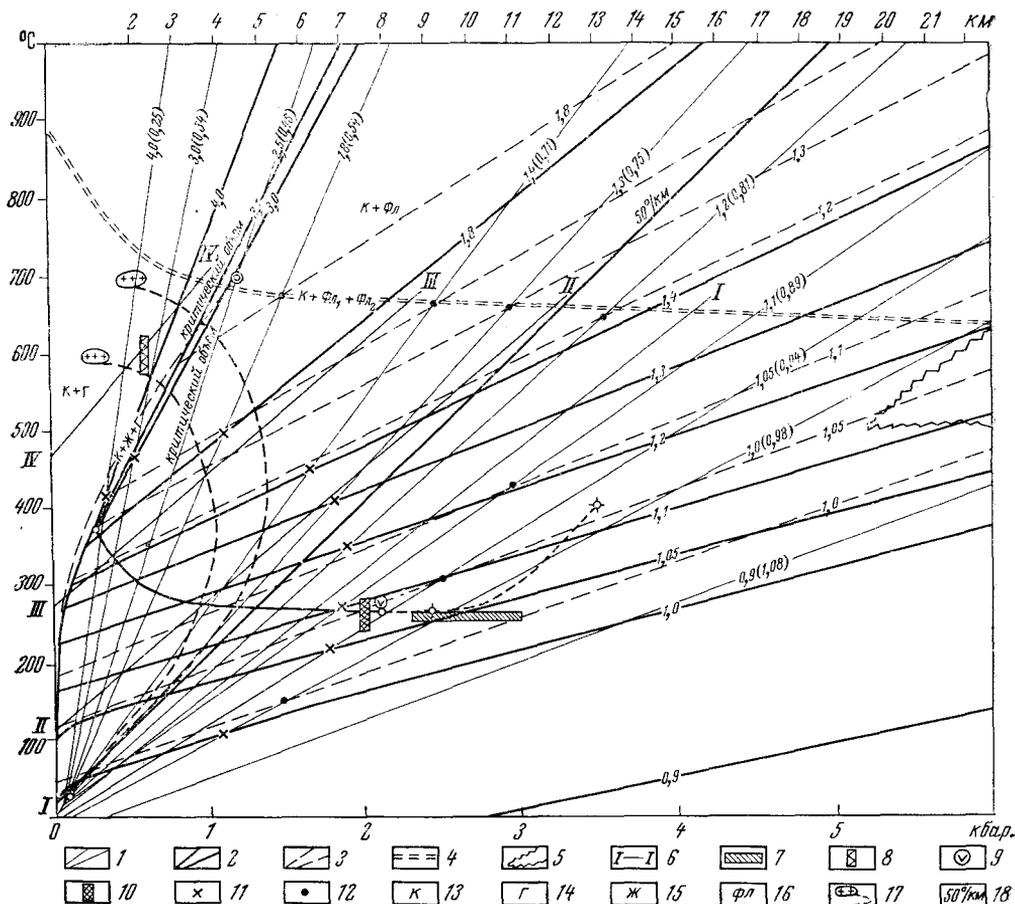


Рис. 1. Графическое изображение модели постмагматических растворов. 1 — изохоры и критическая кривая  $\text{CO}_2$  ( $v = 45\%$ ,  $d = 2,5 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $T = 31,4^\circ$ ,  $P = 72,9 \text{ атм}$ . По Амага, 1892 г.). Цифровые значения на изохорах — удельные объемы, в скобках — плотности. 2 — изохоры и критическая кривая  $\text{H}_2\text{O}$  ( $v = 31,3\%$ ,  $d = 3,1 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $T = 374,1^\circ$ ,  $P = 221,2 \text{ атм}$ , по Кеннеди, 1950 г.), от критической точки  $\text{H}_2\text{O}$  отходит критическая кривая  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  ( $v = 31\%$ ,  $T = 265^\circ$ ,  $P = 2150 \text{ бар}$ , по <sup>(16)</sup>); продолжение критической кривой  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  в виде прерывистой линии — данные Тодгейде и Франка, 1963 ( $T = 266^\circ$ ,  $P = 2450 \text{ бар}$  и  $T = 400^\circ$ ,  $P = 3500 \text{ бар}$ ). 3 — критическая кривая в системе  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  ( $v = 26,4\%$ ,  $T = 700^\circ$ ,  $P = 1237 \text{ бар}$ , по <sup>(20)</sup>) и изохоры 30% раствора  $\text{NaCl}$  ( $v = 30\%$ ,  $T_{\text{кр}} = 960^\circ$ ,  $P_{\text{кр}} = 2000 \text{ бар}$ , по Леммлейну и Клевцову, 1956). 4 — кривая солидуса гранита в присутствии водного флюида. По <sup>(1)</sup>. 5 — сверхкритическая (переуплотненная)  $\text{CO}_2$  во включениях дистенга. По <sup>(3)</sup>. 6 — геотермобары. 7 — область, где  $\text{CO}_2$  тяжелее  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CO}_2 = 32,7\%$ ,  $T = 250 - 265^\circ$ ,  $P = 2250 - 2900 \text{ бар}$ . По <sup>(16)</sup>). 8 — альфа-бета переход кварца и распад флюида на газ ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) и «рану» ( $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ). По Долгову, 1955. 9 — РТ-условия гомогенизации включений  $\text{CO}_2$  с критическим соотношением. По <sup>(3)</sup>. 10 — полная смешимость в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ . По <sup>(3)</sup>. 11 — точки пересечения линий равных удельных объемов (плотностей)  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . 12 — точки пересечения линий равных удельных объемов (плотностей) 30% раствора  $\text{NaCl}$  и  $\text{CO}_2$ . 13 — кристаллическая фаза. 14 — газообразное состояние. 15 — жидкообразное состояние. 16 — флюид (разупорядоченное состояние вещества, жидко- и газообразного). 17 — магматические очаги и связанные с ними параболические геотермобары <sup>(2)</sup>. 18 — среднеземная геотермобара (давление литостатическое)

тических соотношениях  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , соответствующих  $270^\circ$  и  $2100 \text{ атм}$ . Все они, в общем, согласуются с графически полученными точками равных плотностей на нашей РТУ-диаграмме.

Точки пересечения равных значений плотностей  $\text{CO}_2$  и 30% раствора  $\text{NaCl}$  обгибают предыдущий полукруг в области более высоких температур и давлений. Эта жидкость будет гомогенной при следующих РТ-условиях



зируются при 560–700°. Таким образом, в поле между первым и вторым полукругами точек равных удельных объемов (плотностей) находится область сосуществования двух растворов:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , которые могут смешиваться в различных соотношениях, стремясь к гомогенности по направлению к второму полукругу точек равных удельных объемов (плотностей)  $\text{CO}_2$  и  $\text{NaCl}$ .

Отделение  $\text{CO}_2$  от раствора  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  осуществлялось на месторождениях Жирекен, Шахтама, Бугдая между 300 и 400° и при спаде давления до 1000 атм. (6), а при формировании позднего кварца регенерации — в камерных пегматитах Волены при 230–240° и 200–250 атм. (4). Эти данные ложатся в область внутренней части первого полукруга и согласуются с высказанными в начале статьи предположениями. Таким образом, мы подошли к разбору разрезов по геотермобарам I—I, II—II, III—III, IV—IV (рис. 2). На разрезе I—I при 650° и 4,15 кбар показана гомогенность минералообразующего флюида, сосуществующего с кристаллической фазой К вплоть до температуры 550° и 3,5 кбар. Дальше возможен процесс разделения этого флюида на две жидкости и газ\* (кроме твердых фаз К). Жидкости будут представлены  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . При 300° и 1,9 кбар существует гомогенная жидкость  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (согласно точкам равных плотностей  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), которая затем распадается на  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , сосуществующие с твердыми фазами К. Разрезы II—II и III—III отличаются тем, что в области низких и средних температур и пониженных давлений отмечается пересечение трехфазной кривой (К + Ж + Г). Такие РТУ-условия характерны для fumarol и горячих источников. Разрез IV—IV характерен отсутствием пересечения двухфазной кривой  $\text{H}_2\text{O}$  и расположением его целиком в газовой области. Другими словами, отделившийся при высоких температурах и сравнительно низких давлениях флюид сразу же переходит в газообразное состояние и сосуществует с твердой фазой К. В таких случаях близповерхностного магматизма возможно пневматолитовое минералообразование.

Рассмотренная модель состояния минералообразующих растворов в будущем будет уточняться и совершенствоваться. Она, возможно, послужит основой для дальнейших разработок схем минералообразующих процессов путем моделирования динамических систем для различных генетических групп месторождений.

Львовский государственный университет  
им. Ивана Франко

Поступило  
24 IX 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. В. Бернем, Сборн. Геохимия гидротермальных рудных месторождений. Науки о земле, М., 1970. <sup>2</sup> Ю. А. Долгов, Сборн. Минералогическая термометрия и барометрия, «Наука», 1968. <sup>3</sup> Ю. А. Долгов, Сборн. Проблемы петрологии и генетической минералогии, «Наука», 1970. <sup>4</sup> В. А. Калюжный, Минералообразующие флюиды и парагенезисы минералов пегматитов запорышского типа Украины, Киев, 1971. <sup>5</sup> Д. С. Коржинский, Конференция. Проблемы постмагматического рудообразования, 2, Прага, 1965. <sup>6</sup> Ю. В. Ляхов, А. В. Пизинур, Минер. сборн. Львовск. ун-в, в. 23, № 2 (1969). <sup>7</sup> В. Б. Наумов, Г. Ф. Ивалова, Геохимия, № 6 (1971). <sup>8</sup> В. А. Николаев, Сборн. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, Изд. АН СССР, 1955. <sup>9</sup> Д. И. Павлов, А. И. Цветков, А. Г. Котлова, Геол. рудн. месторожд., № 6 (1964). <sup>10</sup> Д. И. Павлов, И. Д. Рябчиков, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1968). <sup>11</sup> И. Д. Рябчиков, Д. Л. Хамилтон, ДАН, 197, № 4 (1971). <sup>12</sup> Сборн. Минералогическая термометрия и барометрия, «Наука», 1965. <sup>13</sup> Сборн. Минералогическая термометрия и барометрия, 1, 2, «Наука», 1968. <sup>14</sup> Ф. Г. Смит, Физическая геохимия, 1968. <sup>15</sup> В. С. Себолев, Ю. А. Долгов и др., ДАН, 157, № 2 (1964). <sup>16</sup> С. Такеноччи, Дж. К. Кеннеди, Сборн. Термодинамика постмагматических процессов, М., 1968. <sup>17</sup> Д. Е. Уайт, Сборн. Геохимия современных поствулканических процессов, М., 1965. <sup>18</sup> R. E. Jones, Symposium. Problems of Postmagmatic Ore Deposition, 1, Prague, 1965. <sup>19</sup> Edwin Roedder, Econ. Geol., 66, (1971). <sup>20</sup> S. Sourirajan, G. K. Kennedy, Am. J. Sci., 260 (1962).

\* Возникновение газовой фазы в областях между вторым и первым полукругом равных удельных объемов обусловлено резкими перепадами давления.