

УДК 550.89+549.753.11+552.112

ПЕТРОГРАФИИ

В. К. КАРЖАВИН, О. Б. ДУДКИН, В. А. ПРИЩАКИН

ГАЗОВАЯ ФАЗА НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ ОБРАЗЦОВ АПАТИТА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 10 VII 1974)

С глубинными щелочными расплавами связаны значительные концентрации апатита (Хибины, массивы щелочных, ультраосновных пород и карбонатитов, флогопитовые жилы в породах докембрийского фундамента). Газовые и газовой-жидкие включения (вакуоли) в апатите щелочных пород несут CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , Cl_2 , S_2 — типичные составные части глубинных флюидов (1). Однако происхождение крупных газовых и газовой-жидких включений нередко оказывается спорным. В связи с этим представляет интерес анализ газовой составляющей субмикроскопических (до мономолекулярных) включений газов, окклюдированных кристаллами при их росте.

Таблица 1

Химический состав образцов апатита (%)

	1	2	3	4	5	6
P_2O_5	40,97	40,94	38,91	38,71	41,70	40,87
SiO_2	0,16	0,19	0,26	0,04	0,05	0,05
Al_2O_3	0,16	0,15	0,11	0,08	0,10	0,18
Fe_2O_3	0,03	0,04	0,12	0,12	0,11	0,02
TR_2O_3	1,03	0,97	4,88	1,88	0,21	0,22
CaO	52,47	52,91	43,64	42,66	55,18	55,13
SrO	2,84	2,58	8,11	14,33	0,38	0,40
MnO	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0
MgO	0,04	0,05	0,13	0,07	0,12	0,03
BaO	0,02	0,04	—	0	0	0
Na_2O	0,12	0,13	0,89	0,12	0,25	0,23
K_2O	0	0	0,04	0	0,01	0,03
H_2O^-	0	0	0,12	0,12	0,16	0,95
H_2O^+	0,39	0,42	0,25	0,28	0,25	—
F	3,15	3,18	3,89	3,12	2,06	1,76
Cl	0	0	0	0	—	0,14
CO_2	0	0	0,13	0	0,47	0,10
$-\text{O}\approx\text{F}(\text{Cl})$	1,32	1,33	1,63	1,31	0,86	0,76
Сумма	100,03	100,28	99,86	100,22	100,20	99,34

Примечание. 1 — бледно-зеленый мелкозернистый из пятнистой апатито-нефелиновой породы, Юкспор, Хибины (аналитик Л. Д. Еикитина); 2 — темно-серый (до черного) грубозернистый из линзовидно-полосчатой апатито-нефелиновой породы, Юкспор (Н. А. Елина); 3 — зеленовато-желтые кристаллы из щелочного пегматита, Ловозеро, коллекция Н. В. Буссен (Н. А. Елина (11)); 4 — голубовато-зеленый из позднего (постмагматического) выделения в нефелиновых сиенитах, из пегматоида в рихторитах, Поачумчорр, Хибины (А. В. Мокрецова); 5 — зеленый из мономинерального выделения во флогопитоид-форстеритовой породе, Ковдор, коллекция Н. Г. Померанцевой (А. В. Мокрецова); 6 — голубой из флогопитовой жилы в докембрийских гнейсах, Слюдянка (Л. Ф. Ганибал).

Исходное вещество (навеска 25 г, фракция $1,6\pm 1,0$ мм) помещали в предварительно прокаленную кварцевую ампулу. Для удаления адсорбированных образцов атмосферных газов и воды перед опытом ампулу с навеской выдерживали при $110-125^\circ$ в течение 2,5 час. с одновременным откачиванием. Давление в установке перед опытом достигало $1\cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Дальнейший режим нагревания — мгновенный, ступенчатый; ампулу с навеской помещали в печь с установившейся температурой (400; 600; 800 и

Состав газовой фазы минералов является признанным источником сведений о летучих компонентах, находящихся в равновесии с прочими составляющими физико-химической системы в период минералогенеза. Общеизвестна ведущая роль в реакциях минералообразования углекислоты и воды (2), но до последнего времени вода в составе газовой фазы природных объектов определялась редко (3).

Работы по изучению состава газовой фазы путем нагревания пород и минералов в вакууме показали перспективность такой методики в петрологии и минералогии (4-8). Этот метод был взят за основу наших исследований, которые проводились на усовершенствованной стеклянной вакуумной установке (9).

1000°). Выделяемый газ проходил через слой карбида кальция и попадал в вакуумированный объем, связанный с ртутным манометром, который позволял фиксировать кинетику газовыделения из образца. Длительность опыта ~1,5 часа (кинетическая кривая выполаживается), с последующим перекачиванием газа в градуированную бюретку из газового объема и нагретой ампулы ртутным насосом. В случае сильного газовыделения из минерала осуществляли вымораживание жидким азотом конденсируемых газов с целью предотвращения вторичных процессов в реакторе ⁽¹⁰⁾. Анализ состава газа осуществляли на хроматографах типа «Цвет» и УХ-2. Идентификацию компонентов проводили при помощи искусственных смесей.

Для анализа были выделены чистые фракции (по 300 г) апатитов (1—6) (описание см. табл. 1). Химический состав этих апатитов приведен в табл. 1.

Результаты исследований газовой фазы образцов представлены в табл. 2, из которой видно, что количество выделенного газа при нагревании апатитов изменяется в широких пределах. Наибольшее общее количество газа содержит ковдорский апатит: 4644,0 см³/кг (CH₄ 17,2; H₂ 189,8; H₂O 352,2; CO 603,2; CO₂ 3476,2). Для всех образцов апатита установлено две температурные области максимумов газовыделения: 400—600 и 800—

Таблица 2

Состав (об.%) и количество выделенной из образцов апатита газовой фазы (V, см³/кг) при ступенчатом нагреве из одинаковых навесок

	H ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	V	H ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	V
400°								600°						
1	2,04	97,41	0,11	—	0,34	—	480 *	74,42	3,25	15,82	0,25	7,6	—	19,5
2	2,37	96,93	0,15	—	0,38	—	400	68,89	10,44	7,22	0,67	7,78	3,89	48 *
3	—	99,38	0,2	—	—	—	76	—	99,1	0,79	—	—	—	2,8
4	6,53	87,0	0,25	—	1,84	3,9	340	57,07	3,26	10,11	0,62	11,74	16,3	84 *
5	3,72	95,05	0,11	—	0,93	—	184	52,87	38,07	3,08	0,3	5,44	—	280
6	1,12	72,38	0,13	—	2,83	23,53	472	41,9	47,66	2,14	0,11	4,19	3,78	226
800°								1000°						
1	60,79	2,57	0,45	—	31,74	4,5	40,4	30,9	4,72	70,58	—	61,58	2,14	160
2	57,23	2,65	1,43	0,017	35,13	3,56	84	21,07	4,21	2,0	—	65,33	7,38	204
3	28,57	2,2	0,25	—	51,43	17,58	68,8	39,83	2,75	0,21	—	49,66	7,55	280
4	50,9	2,0	1,4	0,007	35,73	9,98	76	45,28	3,94	0,08	—	47,24	3,45	372
5	0,87	1,44	0,03	—	12,0	85,64	964 *	0,84	1,77	0,25	—	14,63	82,42	3216
6	10,27	7,24	0,69	—	38,75	43,05	578	36,74	22,32	0,91	0,03	39,85	—	668

Примечание. 1—6 — то же, что в табл. 1. Опущены данные об углеводородах C₃—C₅; их концентрация находится в пределах 0,1—0,001 об.%. Звездочкой отмечены случаи, когда в данном апатите при данной температуре наблюдалось выделение серы.

1000°. В интервале 600—800° для всех компонентов газа отмечен четкий минимум выделения.

Одновременно с газовыделением при нагреве исследовалось изменение физических свойств апатита. До 700° во всех образцах апатита полностью прекращается явление декрепитации газовых и газовой-жидких включений (звуковой метод регистрации; под руководством Е. Е. Костылевой в ИГЕМ АН СССР). Под микроскопом после нагрева до 700° газовой-жидкие включения не наблюдаются. Дифрактограммы апатита становятся более четкими, изменений параметров элементарной ячейки, показателей светопреломления и их дисперсии не происходит. Снимаются все дефектные центры окраски (420—460 и 650—750 нм) и дефектный центр люминесценции (340—480 нм), почти полностью снимаются все парамагнитные дефекты.

Газовыделение при 400—800° в вакуум, по-видимому, обусловлено вскрытием крупных газовой-жидких включений. Первыми в таком случае

вскрываются водные включения (400°), затем включения, содержащие водород, метан и его гомологи (600°). Снятие дефектных центров свидетельствует о возможности диффузии молекул газа, но совпадение максимумов выделения H_2 ($V=0,982 \text{ \AA}^3$) и CH_4 ($V=9,847 \text{ \AA}^3$) свидетельствует в пользу вскрытия крупных включений.

В интервале $800\text{--}1000^\circ$, где проявляется второй максимум газовыделения, все образцы приобретают свойство опалесценции. Показатели свето-

преломления существенно не меняются, но их дисперсия заметно снижается (для апатита 1, например, исходная дисперсия в интервале $510\text{--}600 \text{ нм}$ составляет $0,0033$, после отжига $0,0011$; точность регистрации $\pm 0,0003$). Последнее может быть связано с выходом из кристаллической решетки апатита ионов железа. Черный налет, содержащий железо, иногда цинк, концентрировался в ходе опытов на выходе ампул.

Некоторые образцы апатита в условиях опытов ($800\text{--}1000^\circ$) частично рассыпались в тонкий порошок ($1\text{--}50 \text{ мкм}$), но параметры их элементарной ячейки после этого не отличались от исходных: для ковдорского апатита до опыта $a_0=9,432$, $c_0=6,881 \text{ \AA}$, после отжига при 1000° $a_0=9,429$, $c_0=6,878 \text{ \AA}$. Не изменились при отжиге в вакууме параметры элементарной ячейки и остальных образцов апатита, однако после их прокаливания при 1000° отражения от плоских сеток на дифрактограммах во всех случаях теряют интенсивность и становятся широ-

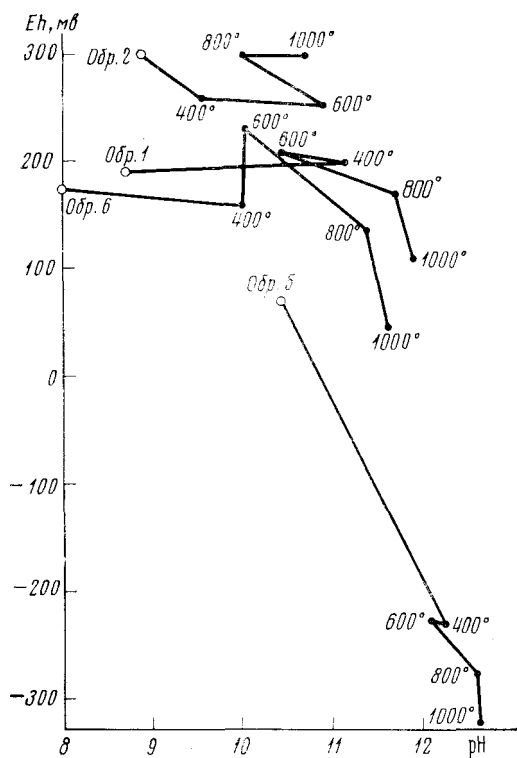


Рис. 1. pH — Eh-диаграмма апатитов. Объяснение в тексте

кими. Выделение железа из кристаллической решетки и появление диффузности в отражениях дифрактограмм свидетельствуют об определенных явлениях рекристаллизации.

Состав выделяемого газа при $400\text{--}600^\circ$ несколько отличается от состава при 1000° (табл. 2). Анализ изменения отношений H_2/CH_4 и H_2/H_2O с температурой в составе газовой фазы указывает на то, что водород не мог быть продуктом разложения H_2O и CH_4 при их термическом извлечении из минерала. Поведение CO незначительно коррелирует с CO_2 (в некоторых апатитах отсутствует тот или иной компонент). Из отношения CO/CO_2 можно предположить, что CO_2 являлся источником образования CO при нагревании ($600\text{--}1000^\circ$), но только в апатитах 1 и 4. Для апатита с изоморфной примесью ионов CO_3^{2-} при температуре 1000° не исключено частичное удаление этой составляющей (¹²). В наших опытах интенсивное выделение CO_2 наблюдалось уже при 800° .

Выделение газов при $800\text{--}1000^\circ$, согласно результатам исследования физических свойств апатитов и данным по кинетике газовыделения, можно, по мнению авторов, рассматривать как извлечение субмикроскопических окклюдированных частиц газовой фазы, захваченной дефектами и межмолекулярными слоями кристаллической решетки при кристаллизации под

давлением. Эта часть газовой фазы (более 30%) удаляется из кристалла в вакуум высокотемпературным нагревом и может играть существенную роль в общей газовой составляющей минерала. Минимальное количество окклюзированных газов установлено в апатито-нефелиновых породах, близких к ийолит-уртитам Хибин. Несколько выше их содержание в продуктах остаточных дифференциатов (растворов) нефелин-сиенитовой магмы. Самая высокая насыщенность апатита газами имеет место в образованиях, которые можно рассматривать как результат деятельности высокотемпературных щелочей эманаций (см. табл. 2).

Потеря газовой фазы порошками апатита сопровождается изменением их окислительно-восстановительного потенциала, который у природных объектов зависит от общей активности присутствующих в них компонентов. Измерения величин Eh и pH были проведены для образцов исходных и прокаленных апатитов на приборе $pH-340$ в суспензиях (¹³) (рис. 1). Если предположить, что часть крупных газовой-жидких включений вторична по своей природе, то по анализам 1, 5 и 6 намечаются закономерное падение во времени pH минералообразующей среды и возрастание активности кислорода. Апатит 1 (мелкозернистый) считается наиболее ранней генерацией апатита Хибинских месторождений, 2 (грубозернистый) — относительно поздней. Как видно из рис. 1, апатит 2 четко отличается от 1 более высоким значением Eh . Изменение Eh и pH суспензий апатита в процессе газовой выделения еще раз доказывает существенную роль летучих компонентов в создании окислительно-восстановительного потенциала среды минералообразования.

Геологический институт
Кольского филиала им. С. М. Кирова
Академии наук СССР
г. Апатиты

Поступило
6 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Л. Перчук, Термодинамический режим глубинного петрогенеза, «Наука», 1973, стр. 139. ² Д. С. Коржинский, Теоретические основы анализа парагенезисов минералов, «Наука», 1973, стр. 280. ³ О. Ф. Миронова, Г. Б. Наумов, Е. В. Фролов, Геохимия, № 10, 1514 (1973). ⁴ N. B. Piperov, N. P. Penchev, Geochim. et cosmochim. acta, v. 37, № 9, 2079 (1973). ⁵ E. K. Gibson, C. B. Moore, Earth Planet Sci. Letters, v. 20, № 3, 404 (1973). ⁶ Ф. В. Летников, Б. О. Шкандрий, Термодинамический режим метаморфизма (тез. докл.), Л., 1974, стр. 4–5. ⁷ D. W. Muenow, Geochim. et cosmochim. acta, v. 37, № 6, 1551 (1973). ⁸ А. М. Романихин, Сб.: Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова, М., 1963, в. 4, стр. 91. ⁹ В. К. Каржавин, Н. В. Грызлова, Геохимия, № 6, 927 (1973). ¹⁰ А. И. Розловский, Ф. Б. Мошкевич, Нефтехимия, т. 9, № 5, 698 (1969). ¹¹ М. И. Волкова, Н. Г. Померанцева, Химические анализы минералов Кольского полуострова, Апатиты, 1970, стр. 486. ¹² Р. Г. Кнубовец, А. И. Смирнов, Кристаллография, т. 15, в. 3, 371 (1970). ¹³ Г. А. Соломин, К методике определения окислительно-восстановительного потенциала и pH осадочных пород, «Наука», 1964, стр. 76.