

В. О. Синицин

Діаграми трендів атомних співвідношень як засіб хімічної класифікації метасоматитів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. М. Пономаренком)

Викладено методологічний підхід і вперше запропоновано діаграмні засоби класифікації метасоматичних порід за хімічними характеристиками. Робота містить формулювання категорій (об'єкт, предмет і критерії) класифікації метасоматитів і показано їх відмінності від категорій класифікації гірських порід іншої природи (метаморфічних, магматичних тощо). Наведено методуку побудови діаграм та на конкретних прикладах показано їх практичне застосування. Визначено вимоги до вхідних даних та вказано на обмеження у використанні запропонованих класифікаційних діаграм.

У базових геологічних науках про речовинний склад (петрографія та петрологія) удосконалення класифікацій гірських порід має першочергове значення. Наразі багаторічний досвід у цьому напрямі знайшов відображення в узагальнюючих роботах, які мають статус міжнародних або національних документів, наприклад таких, що стосуються ендегенних порід [1–4]. Аналіз наукових публікацій показує: в частині, де описуються метасоматичні породи, рівень однозначності, узгодженості, повноти та обґрунтування запропонованих класифікацій помітно поступається тим, які розроблені й широко використовуються для осадових, метаморфічних та магматичних порід [5]. Цей висновок повною мірою стосується поділу порід за хімічними властивостями (далі — хімічна класифікація). В цілому класифікації метасоматичних порід традиційно передбачають виділення таксономічних одиниць за хімічними ознаками: кислотні, лужні, основні, калієві, натрієві, кальцієві метасоматити [1, 2]. Проте досі відсутні загально прийняті методологічні підходи та кількісні критерії для встановлення цих класифікаційних підрозділів (подібно до класифікаційних таблиць або діаграм для магматичних порід).

Мета роботи — розробка методології хімічної класифікації метасоматичних порід за допомогою класифікаційних діаграм, принципи побудови яких ґрунтуються на емпіричних закономірностях хімічного складу метасоматитів і на теоретичних положеннях про їх природу. Розглянемо базові положення поділу метасоматитів за їх хімічними характеристиками.

Об'єкт класифікації метасоматитів. Як і для гірських порід іншого походження, об'єктом класифікації метасоматитів є продукт відповідного породоутворювального процесу. Згідно з теорією метасоматичної зональності [6], при метасоматозі таким продуктом є метасоматична колонка — сукупність порід (парагенезисів), що розміщуються в певній послідовності та утворюються в результаті взаємодії розчину і породи за певних умов (значення температури і тиску, склад вихідної породи й діючого розчину). Тобто об'єкт класифікації метасоматитів, що приймається в цьому повідомленні, відрізняється від об'єктів класифікації порід іншого походження.

Критерії та предмет хімічної класифікації метасоматитів. Ізохімічні породи (магматичні, метаморфічні) класифікуються за хімічними характеристиками індивідуальної породи, які вказують на хімічні властивості субстрату, з якого ця порода утворювалась. Наприклад, високий вміст SiO_2 в магматичній породі вказує на кислотні, а лугів

на лужні властивості розплаву. Таким чином, дискретні межі вмісту кремнезему і лугів у ізохімічній породі є критеріями поділу порід за кислотно-лужними характеристиками вихідного субстрату. Хімічні властивості метасоматичних порід визначаються як хімічним складом вихідної породи (субстрату), так і хімічними властивостями метасоматичного розчину (флюїду). Останній фактор є вирішальним у тому розумінні, що залежно від складу субстрату під дією флюїду з певними властивостями утворюються метасоматичні породи різного складу, які мають бути віднесеними до одного класифікаційного підрозділу. Отже, предметом хімічної класифікації метасоматитів є хімічні властивості розчину (див. також [1]), а не субстрату, як це прийнято для ізохімічних порід. Проте властивості метасоматичного розчину не визначаються безпосередньо з хімічного складу індивідуальної метасоматичної породи, зважаючи на те, що її склад залежить також від співвідношення компонентів у вихідному субстраті. Ця особливість складу метасоматичних порід походить із вказаної вище теорії [6], а також з узагальнення досвіду з дослідження речовинного складу метасоматитів. Так, у роботі [1] констатується, що класифікаційні таксони (стосовно хімізму) у випадку ізохімічних порід базуються на принципі безперервної зміни хімічної характеристики, а розмірність цих таксонів є дискретною. Для метасоматитів розмірність таксонів хімічної класифікації є векторною [1]. Це означає, що класифікація в межах таксону виконується не за числовим значенням хімічної характеристики, а за спрямованістю її зміни. Зважаючи на прийняте визначення об'єкта класифікації метасоматитів, критеріями хімічної класифікації мають бути такі характеристики, які показують напрям зміни (вектор або тренд) хімічних характеристик порід, що складають метасоматичну колонку. В цьому повідомленні за критерії хімічної класифікації метасоматитів приймаються тренди зміни співвідношень атомних кількостей хімічних елементів у породах, що складають метасоматичну колонку (табл. 1). У контексті цієї роботи трендом є спрямоване розміщення точок на діаграмах у координатах атомних часток хімічних елементів. Положення початкової точки тренду визначається складом субстрату, а кінцевої — складом породи центральної зони метасоматичної колонки.

Як таксони хімічної класифікації метасоматитів традиційно [1, 2] приймаються кислотність–лужність та катіонна спеціалізація. Саме ці характеристики розчинів визначають зміну хімічного складу порід у метасоматичних колонках внаслідок взаємодії розчин — порода.

Для класифікації метасоматитів за кислотно-лужними властивостями діючого розчину використовували трикомпонентну барицентричну діаграму (А на рис. 1) у координатах, кожна з яких визначається сумою атомних часток (X_i) хімічних елементів, що мають різні

Таблиця 1. Прийняті визначення базових категорій хімічної класифікації метасоматитів у порівнянні з відповідними категоріями для ізохімічних порід

Категорії хімічної класифікації	Породи	
	метасоматичні	ізохімічні (магматичні, метаморфічні)
Об'єкт	Метасоматична колонка	Індивідуальна гірська порода
Предмет	Хімічні властивості метасоматичного розчину	Хімічні властивості субстрату
Критерій	Тренди зміни співвідношень атомних кількостей хімічних елементів у породах, що складають метасоматичну колонку	Числові значення хімічних характеристик індивідуальної породи

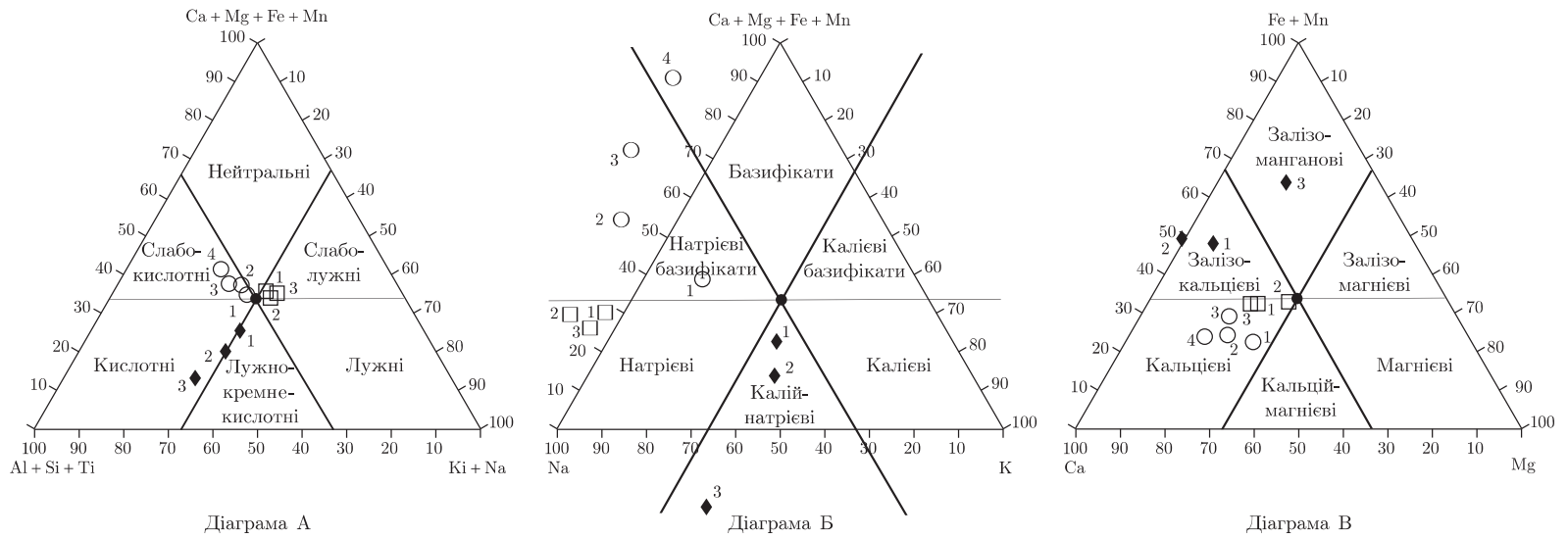


Рис. 1. Діаграми зміщених трендів атомних співвідношень для хімічної класифікації метасоматитів. А — за кислотно-лужними властивостями; Б й В — за катіонною спеціалізацією діючого розчину.

Фігуративне положення точок в координатах зміщених атомних часток хімічних елементів для порід метасоматичних колонок: затемнене коло — вихідні породи для всіх метасоматитів; метасоматичні породи зон: квадрат — ураноносні альбітита (дані автора, див. табл. 2, 3), ромб — аргілізити Закарпаття [8], коло — кварц-плагіоклаз-епідотові метасоматити Токівського масиву [9]. Цифра біля відповідних позначок — номер зони

кислотно-лужні властивості: I — Si, Ti, Al (елементи зі слабокислотними й амфотерними властивостями); II — Fe, Mn, Mg, Ca (елементи, що мають основні властивості); III — Na, K (лужні метали).

Відмінності хімічних властивостей вказаних груп елементів зумовлюють їх поведінку під дією розчинів різної кислотності [1]. Так, у напрямі від вихідної породи (субстрату) до породи в центральній зоні метасоматичної колонки реалізуються такі закономірності: під дією кислотних розчинів на алюмосилікатні породи вміст елементів I-ї групи збільшується, а в разі дії лужних розчинів зменшується; вміст елементів II-ї групи збільшується внаслідок взаємодії порід з нейтральним розчином, а в разі кислих розчинів — зменшується; елементи III-ї групи надходять у вихідну породу з лужними розчинами, а виносяться кислотними. Таким чином, спрямування тренда зміни хімічного складу порід у координатах $X_{\text{Si+Al+Ti}} - X_{\text{Fe+Mn+Mg+Ca}} - X_{\text{Na+K}}$ вказує на кислотно-лужні властивості розчину, що діє на субстрат, створюючи відповідну метасоматичну колонку.

Віднесення метасоматитів до класифікаційних підрозділів за катіонною спеціалізацією розчинів пропонується виконувати з використанням трикомпонентних барицентричних діаграм (див. Б й В на рис. 1) у координатах, що визначаються атомними частками або сумою атомних часток хімічних елементів, які віднесені до II-ї й III-ї груп. Спрямування тренда зміни хімічного складу порід на діаграмі в координатах $X_{\text{Na}} - X_{\text{K}} - X_{\text{Fe+Mn+Mg+Ca}}$ має вказувати на натрієву, калієву або лужноземельну катіонні спеціалізації розчину, а на діаграмі в координатах $X_{\text{Fe+Mn}} - X_{\text{Mg}} - X_{\text{Ca}}$ на залізоманганову, магnezіальну або кальцієву катіонні спеціалізації.

Хімічний склад субстрату визначає положення початкової точки тренда на діаграмах в координатах атомних часток, а також впливає на розміщення точок тренда, які відповідають складу порід у зонах метасоматичної колонки. Виходячи з положення, що спрямованість зміни хімічного складу порід у метасоматичній колонці визначається хімічними властивостями діючого розчину, а не складом субстрату, на діаграмах (див. рис. 1) хімічний склад вихідних порід умовно приймається таким, де початкові точки розміщуються в центрі трикутної барицентричної діаграми з координатами $X_i = 1/3$ (X_i — величини, що є координатами діаграми). Тоді зміщені фігуративні точки складу метасоматичних порід набувають координат:

$$(X_i^J)' = X_i^J + \Delta X_i, \quad \Delta X_i = \frac{1}{3} - X_i^0,$$

де ΔX_i — зміщення i -ї координати; X_i^0 — атомні частки (суми) хімічних елементів, які розраховані з аналітичних даних про склад вихідної породи; X_i^J — аналогічно для породи j -ї зони метасоматичної колонки (нумерація зон починається з "1" для зони, що межує з вихідною породою).

Вхідними даними для винесення точок на класифікаційні діаграми є результати вивчення хімічного складу субстрату і порід, які складають j -ї зони метасоматичної колонки. Традиційно ці результати представляють у вагових відсотках оксидів, які необхідно перерахувати в атомні кількості хімічних елементів (табл. 2). Координатами фігуративних точок на класифікаційних діаграмах є зміщені значення атомних часток — $(X_i^J)'$, приклад розрахунку яких наведено в табл. 3 за величинами атомних кількостей відповідних елементів (див. табл. 2). Розраховані значення $(X_i^J)'$ виносяться на класифікаційні діаграми А, Б й В (див. рис. 1), на яких отримані фігуративні точки складають зміщений тренд атомних співвідношень для певної метасоматичної колонки. На рисунку крім даних автора для ура-

ноносних альбітитів (див. табл. 2, 3) показано також зміщені тренди метасоматичних колонок аргілізитів Закарпаття [8] та кварц-плагіоклаз-епідотових метасоматитів Токівського гранітоїдного масиву [9].

Аналіз класифікаційних діаграм (див. рис. 1) дозволяє визначити належність розглянутих метасоматитів до відповідних підрозділів хімічної класифікації. Ураноносні альбітити Новоукраїнського гранітоїдного масиву віднесено до слаболужних (діаграма А), натрієвих (діаграма Б) метасоматитів. Слід звернути увагу на те, що на діаграмі Б координати $(X_K^j)'$ (див. табл. 3) для метасоматичних порід у зонах 1, 2 й 3 набувають негативних значень.

Таблиця 2. Хімічний склад порід метасоматичної колонки ураноносних гранат(андрадит)-діопсидових альбітитів у гранітах Новоукраїнського масиву (метасоматичні тіла зони Адабаського розлому [7])

J^*	Масові частки оксидів**, %								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ***	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
0	70,14	0,28	14,42	2,94	0,04	0,58	1,06	3,14	5,81
1	69,25	0,39	14,41	2,67	0,04	0,77	2,21	7,57	0,16
2	70,01	0,31	15,36	2,06	0,04	0,57	1,16	8,58	0,05
3	64,93	0,51	15,07	4,87	0,04	0,71	1,92	8,65	0,16

	Атомні кількості хімічних елементів								
	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
0	1,167	0,0034	0,288	0,0368	0,000613	0,0144	0,0188	0,104	0,123
1	1,152	0,00494	0,288	0,0335	0,000554	0,0191	0,0394	0,251	0,00346
2	1,165	0,00385	0,307	0,0258	0,000522	0,0142	0,0206	0,285	0,00115
3	1,08	0,00643	0,301	0,0610	0,000616	0,0177	0,0342	0,288	0,00349

*Тут i в табл. 3 — номер зони метасоматичної колонки (0 — вихідна порода; 1, 2, 3 — метасоматичні породи, починаючи з зони, що межує з вихідною породою); ** дані автора, результати рентгенофлуоресцентного аналізу (Науково-дослідна лабораторія геологічного факультету Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, аналітик В. В. Загородній); *** загальне залізо у формі Fe₂O₃.

Таблиця 3. Розрахунок значень $(X_i^j)'$ для побудови зміщених трендів атомних співвідношень на класифікаційних діаграмах (див. рис. 1)

j	Діаграма А			Діаграма Б			Діаграма В		
	Значення сум атомних часток або атомних часток елементів								
	$X_{Si+Ti+Al}^j$	$X_{Fe+Mn+Mg+Ca}^j$	X_{Na+K}^j	$X_{Fe+Mn+Mg+Ca}^j$	X_{Na}^j	X_K^j	X_{Fe+Mn}^j	X_{Mg}^j	X_{Ca}^j
0	0,822	0,023	0,155	0,092	0,416	0,492	0,018	0,425	0,557
1	0,791	0,039	0,17	0,133	0,855	0,012	0,009	0,323	0,668
2	0,788	0,023	0,189	0,075	0,921	0,004	0,015	0,402	0,583
3	0,770	0,035	0,195	0,108	0,881	0,011	0,012	0,337	0,651

Зміщення i -х координат								
$\Delta X_{Si+Ti+Al}$	$\Delta X_{Fe+Mn+Mg+Ca}$	ΔX_{Na+K}	$\Delta X_{Fe+Mn+Mg+Ca}$	ΔX_{Na}	ΔX_K	ΔX_{Fe+Mn}	ΔX_{Mg}	ΔX_{Ca}
-0,489	0,310	0,178	0,242	-0,083	-0,158	0,315	-0,091	-0,224

Координати точок зміщених трендів								
$(X_{Si+Ti+Al}^j)'$	$(X_{Fe+Mn+Mg+Ca}^j)'$	$(X_{Na+K}^j)'$	$(X_{Fe+Mn+Mg+Ca}^j)'$	$(X_{Na}^j)'$	$(X_K^j)'$	$(X_{Fe+Mn}^j)'$	$(X_{Mg}^j)'$	$(X_{Ca}^j)'$
0	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333
1	0,303	0,349	0,348	0,375	0,772	-0,147	0,325	0,231
2	0,299	0,334	0,367	0,317	0,838	-0,154	0,330	0,311
3	0,281	0,346	0,373	0,349	0,798	-0,147	0,327	0,246

Примітка. Величини, що наведені в цій таблиці, розраховано за вихідними даними (атомними частками хімічних елементів) з табл. 2.

Це є наслідком застосування операції зміщення, яка призводить до розташування відповідних фігуративних точок у межах класифікаційного поля натрієвих метасоматитів поза межами стандартного барицентричного трикутника. Аргілізити Закарпаття віднесено до кислотних, калій-натрієвих (діаграми А й Б) метасоматитів, а кварц-плагіоклаз-епідотові метасоматити Токівського масиву до слабокислотних базифікатів кальцієвої спеціалізації (діаграми А, Б, В відповідно). З точки зору хімічної класифікації альбітитів та аргілізитів немає необхідності застосовувати діаграму В, однак її аналіз дозволяє зробити певні висновки щодо перерозподілу лужноземельних елементів вихідних порід внаслідок дії відповідних метасоматичних розчинів.

На підставі викладеного матеріалу можна зробити висновок, що застосування запропонованої методології обмежене певними вимогами до об'єкта дослідження. По-перше, для проведення класифікаційної процедури необхідні результати вивчення хімічного складу серії порід, які складають метасоматичну колонку за вихідними породами певного складу. По-друге, метасоматична колонка, що досліджується, має бути продуктом одностадійного метасоматичного заміщення. Ці вимоги обмежують коло природних об'єктів класифікації та ставлять високі вимоги до попереднього мінералого-петрографічного дослідження зразків для визначення хімічного складу порід. Певні обмеження можуть також виникати внаслідок незначної потужності окремих зон. Автор сподівається, що нагромадження досвіду використання цієї методології сприятиме розробці спеціальних прийомів і методик спрямованих на подолання названих обмежень, наприклад шляхом використання можливостей локального рентгеноспектрального (мікрозондового) аналізу.

1. *Петрографический кодекс России: магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования.* – 3-е изд., испр. и доп. / О. А. Богатиков, О. В. Петров и др. – Ст.-Петербург: ВСЕГЕИ, 2009. – 200 с.
2. *Петрографічний кодекс України* / Під ред. І. Б. Щербакова. – Київ: Міжвід. петрограф. комітет України, 1999. – 81 с.
3. *Igneous rocks: a classification and glossary of terms*, 2nd ed. / Ed. R. W. Le Maitre. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002. – 236 p.
4. *Metamorphic rocks: a classification and glossary of terms* / Eds. D. Fettes and J. Desmonds. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2007. – 256 p.
5. *Синицин В. О., Сьомка В. О., Кривдік С. Г.* Аналіз та шляхи удосконалення систематики, класифікації і номенклатури метасоматичних порід // Тези доп. наук. конф. “Теоретичні питання і практика дослідження метасоматичних порід і руд (до 70-річчя Віктора Степановича Монахова)”, Київ, 14–16 бер. 2012 р. – Київ: Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, 2012. – С. 73–76.
6. *Коржинский Д. С.* Теория метасоматической зональности. – Москва: Наука, 1969. – 112 с.
7. *Михальченко И. И., Шафранская Н. В.* Структурная позиция тел ураноносных щелочных натриевых метасоматитов в зоне Адабашского разлома // *Мінерал. журн.* – 2011. – **33**. – С. 79–87.
8. *Щербань И. П., Копылова Л. В., Матковский О. И. и др.* Околорудные метасоматиты Закарпатья. – Киев: Наук. думка, 1988. – 195 с.
9. *Курило С. І., Степанюк Л. М., Бункевич О. Л., Синицин В. О.* Середньотемпературні кварц-плагіоклаз-епідотові метасоматити Токівського гранітоїдного масиву // *Геохімія та рудоутворення.* – 2012. – Вип. 31. – С. 67–76.

В. А. Сеницын

Диаграммы трендов атомных соотношений как средство химической классификации метасоматитов

Изложен методологический подход и впервые предложены диаграммные средства для классифицирования метасоматических пород по химическим характеристикам. Работа содержит формулировки категорий (объект, предмет и критерии) классификации метасоматитов и показано их отличие от категорий классификаций горных пород иного происхождения (метаморфических, магматических и др.). Приведена методика построения диаграмм и на конкретных примерах показано их практическое применение. Определены требования к исходным данным и указано на ограничения при использовании предложенных классификационных диаграмм.

V. A. Sinitsyn

Trend diagrams of atomic relations as a tool for the chemical classification of metasomatites

A methodology is presented, and diagrams as a tool are first proposed to perform a classification of metasomatites based on chemical characteristics. The definitions of classification categories (object, subject, and criteria) for metasomatic rocks are formulated and they are compared with such categories for the rocks of another origin (metamorphic, igneous, etc.) to show the differences. The technique of plotting is described, and some application examples of the diagrams are presented. The requirements to initial data are given, and the limitations of a usage for the proposed diagrams are pointed.