

## Описание условий дифференциации расплавов и растворов в мантии и коре

© О. В. Усенко, 2012

Институт геофизики НАН Украины, Киев, Украина

Поступила 6 июня 2011 г.

Представлено членом редколлегии Р. И. Кутасом

Розплав є розчином електроліту, а його структура в *PT*-умовах мантиї подібна до структури водного розчину. Запропоновано використовувати характеристики Eh і pH як незалежні параметри, що описують його поведінку за постійних тиску і температури. Детальне відновлення фізико-хімічних взаємодій, що відбуваються в мантиї і корі, дає змогу не тільки вирішувати теоретичні завдання, а й істотно локалізувати місця пошуку родовищ корисних копалин, пов'язаних з магматичними розплавами і гідротермальними розчинами.

Melt is a solution of electrolyte and its structure under *PT*-conditions of the mantle is similar to the structure of water solution. As independent parameters describing its behavior under constant pressure and temperature we propose to use characteristics Eh and pH. Detailed reconstruction of physical-chemical interactions taking place in the mantle and crust permits to solve not only theoretical problems but also essentially localize the sites of search of mineral deposits related to magmatic melts and hydrothermal solutions.

**Введение.** Изучение условий плавления, дифференциации и кристаллизации расплавов представляет теоретический интерес, так как по составу магматических пород на поверхности можно проследить протекание глубинного процесса. Четкие представления о физико-химических взаимодействиях, происходящих от момента возникновения первых капель расплава до кристаллизации магм у поверхности, имеют прикладное значение. Их использование делает возможным установление не только набора полезных компонентов, когерентных с расплавом данного состава, но и в первом приближении — мест локализации месторождений.

**Условия дифференциации расплавов в мантии и коре.** Для описания физико-химических условий дифференциации расплава и флюида используется параметр *фугитивность кислорода* ( $fO_2$ ). Буферными реакциями служит устойчивость соединений железо—вюстит (IW), магнетит—вюстит (MW), кварц—фаялит—магнетит (QFM), гематит—магнетит (HM), определяемых активностью кислорода при установленных давлении или температуре [Флюиды ..., 1991 и др.]. Буфер QFM по величине

$fO_2$  наиболее соответствует окислительно-восстановительному состоянию базальтовых магм вблизи поверхности Земли. Значения  $fO_2$  буферного равновесия IW определяют область низких значений летучести кислорода в мантии, которые близки к минеральным равновесиям в присутствии металлической фазы железа. Часто используется представление значений  $fO_2$  глубинных реакций в виде их отношения к значениям  $fO_2$  буферного равновесия QFM— $\Delta QFM$ . Например, во флюидах, сопровождающих формирование пикритовых расплавов, значения фугитивности кислорода составляют  $\Delta QFM = + (2—2,5)$  [Рябчиков и др., 2002], а преобразования мантийных пород осуществляются щелочными карбонатсодержащими флюидами, характеризующимися  $\Delta QFM = - (0,76—0,06)$  [Когарко, 2005].

Однако при протекании химических реакций (например, окисления железа кислородом в расплаве) окислительно-восстановительная обстановка до реакции и после нее будет разной. Параметр *фугитивность кислорода* характеризует процесс дифференциации расплава в одних *PT*-условиях в течение одной ста-

дии, соответствующей определенному (единичному) физико-химическому взаимодействию. Таким образом, можно говорить о его значении до и после протекания данной реакции, одной элементарной стадии процесса дифференциации.

Иллюстрацией этого утверждения может служить изменение  $fO_2$  в процессе преобразования ксенолитов мантии под Бартойским ареалом вулканизма (Южное Прибайкалье), установленное в работе [Литасов и др., 2005]. Ксенолиты, подвергшиеся воздействию окисленных водных флюидов ( $\Delta QFM = +0,7$ ), содержат флогопит и фиксируют более высокие температуры преобразования (1050—1100 °C) при давлениях до 2 ГПа. Группа ксенолитов с амфиболом, образованных вследствие воздействия восстановленных карбонатных флюидов ( $\Delta QFM = -1,5$ ) в этом же диапазоне давлений, изменена при относительно пониженных температурах (900—1070 °C). Фугитивность кислорода изменяется в широких пределах, что свидетельствует об изменении окислительно-восстановительной обстановки в расплаве астеносферы (отделяющихся от него фаз) в течение процесса.

Это описание обосновывает и следующее утверждение. В реальных условиях верхней мантии продукты реакции будут отведены из реакционного объема (с кровли астеносферы) и вынесены к поверхности, что необратимо изменит химические характеристики исходного расплава.

Кроме этого, параметр "фугитивность кислорода" описывает окислительный потенциал среды, задаваемый исключительно влиянием кислорода, что существенно ограничивает его информативность. Например, соотношение  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в силикатном расплаве увеличивается в двух случаях: при высоких содержаниях  $O^{2-}$  (при высокой фугитивности кислорода в нейтральной и слабокислой среде) и при низких содержаниях  $O^{2-}$ , которые реализуются в ультращелочных расплавах (при низкой фугитивности кислорода в щелочной среде). В последнем случае железо восстанавливает металлы, чей окислительный потенциал меньше [Флюиды ..., 1991].

Еще первые экспериментальные исследования по плавлению пород в  $PT$ -условиях, соответствующих мантийным, показали, что состав расплава определяют давление и температура. Однако расплав и химически сопряженный с ним флюид являются сложной химической системой, существующей при опре-

деленных физических условиях. Для формального описания расплава как физико-химической системы необходимы дополнительные независимые параметры.

**Задача данного исследования** — введение способов описания, учитывающих не только физические свойства (температуру, давление, степень плавления), но и химические характеристики системы "расплав—флюид", ее влияние на определенный компонент — его валентное состояние — устойчивое соединение, в котором он существует в расплаве заданного состава в данных  $PT$ -условиях.

Развитие Земли "... двунаправлено, и его главный потенциал заключен в необратимых процессах дифференциации вещества на молекулярном уровне организации материи в условиях гравитационного поля планеты" [Недумов, 1988, с. 35]. Поэтому решение поставленной задачи возможно только с использованием аппарата термодинамики, который позволяет связать физические параметры, учитывающие протекание геодинамического процесса в целом, и химические характеристики, влияющие на поведение расплавов и флюидов на заданном уровне дифференциации [Усенко, 2012].

Внутренняя энергия системы определяется совокупностью ее физических и химических характеристик, что следует из тождества Гиббса:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i,$$

где  $U$  — внутренняя энергия,  $T$  — температура,  $S$  — энтропия,  $P$  — давление,  $V$  — объем,  $\mu_i$  — химический потенциал,  $n_i$  — молярные количества  $i$ -го компонента системы.

Химические реакции, разделенные на несмешиваемые фазы и многие другие физико-химические взаимодействия, протекающие на заданном уровне, необратимы. Их продукты вовлекаются в следующие реакции, отводятся к поверхности в виде магм и эксгаляций, образуют ореолы флюидно-термального воздействия над астеносферой. Происходит перераспределение вещества. Потери тепловой энергии также невозможны.

Неравновесный (необратимый) процесс можно рассматривать как совокупность (последовательность) равновесных (обратимых). При рассмотрении процесса, состоящего из последовательности отдельных стадий, целесообразно ввести понятие равновесия в течение элементарной стадии, используя принцип частичного равновесия [Карпов, 1977]. Это позволяет разделить необратимый процесс на  $n$

единичных стадий, на каждой из которых система рассматривается как равновесная и к ней применим расчет химического равновесия путем минимизации одного из термодинамических потенциалов. Выбор потенциала определяется набором независимых параметров, описывающих поведение данной системы в интересующем нас процессе. Необратимость вводится координатой времени.

Очевидно, представление процесса дифференциации как суммы элементарных реакций является упрощенным. Однако, во-первых, не ставится задача точного расчета энергетического эффекта; во-вторых, возможна проверка протекания геодинамического процесса в целом и последовательности физико-химических взаимодействий на каждом этапе по составу магматических и экзгальционных пород, образующихся на поверхности. Разделение процесса активизации на этапы, а этапов на стадии, в течение которых часть параметров постоянна, осуществляется по методике, приведенной в работе [Усенко, 2008]. Считается, что инициальное плавление возможно на глубине более 220 км, далее предполагается перемещение больших объемов расплава на более высокие горизонты. С позиций геодинамики подобный процесс соответствует плюмовой тектонике, петрологии — динамическому плавлению. Введены реперные уровни размещения кровли астеносферы (50, 100, 150 км), на которых происходит сегрегация расплава и растворенного в нем флюида, осуществляются физико-химические взаимодействия. Введение уровней дифференциации позволяет "закрепить" температуру и давление в относительно тонком слое на момент протекания реакции, разделения на фазы — на любой единичной стадии процесса дифференциации. Температура и степень плавления определяются последовательностью заполнения уровней.

**Структура силикатного расплава.** Силикатные расплавы представляют собой смеси компонентов. Основу силикатного расплава представляют кремнекислородные тетраэдры, которые в разной степени полимеризованы, т. е. расплав структурирован. Структура жидкости отличается от кристаллической лишь степенью дальнего порядка и интенсивностью трансляционных движений частиц при сопоставимой эффективности ближних связей. Структура расплава формируется в слое постоянного объема ("пленке" расплава на кровле астеносферы) при заданной температуре. Вследствие протекания реакций, сопровождающихся выделе-

нием флюида, давление внутри системы будет отличаться от литостатического.

В процессе динамического плавления происходит "переформатирование" жидкости. Структурные единицы, устойчивые на глубине с которой она вынесена, преобразуются в новые структурные единицы, устойчивые на новом уровне дифференциации. Протекание этого процесса определяется минимизацией свободной энергии Гельмгольца на каждой элементарной стадии:  $dF = -PdV + \sum \mu_i dn_i$ , а условие равновесия изохорно-изотермической системы —  $dF = 0$ .

Поэтому состав расплава определяется фазовой реакцией при соответствующем давлении, а минеральный состав начальных членов комагматичной серии задается условиями дифференциации: давлением и химическим составом в слое максимального плавления на кровле астеносферы.

Кроме того, расплав является раствором электролита, так как состоит из положительно и отрицательно заряженных частиц. Элементарные частицы расплава взаимодействуют друг с другом. Между заряженными частицами расплава обязательны электрохимические взаимодействия — окислительно-восстановительные реакции. При смешении растворов, содержащих соли и основания, обязательны химические реакции — кислотно-основные взаимодействия, следствием которых может быть разделение на несмешиваемые фазы (карбонатную, силикатную, сульфидную, сульфатную и др.). Их протекание приводит к распаду соединений, содержащихся в расплаве, и созданию новых, а также изменению степени окисления элементов. Эти взаимодействия еще более усиливаются из-за присутствия флюида — несиликатной части расплава, преимущественно состоящей из соединений азота, углерода, кислорода и водорода. Деление расплава на силикатную и несиликатную фазы условно, так как при высоких давлениях стирается грань между силикатным расплавом и несиликатным флюидом, которые смешиваются в различных пропорциях в зависимости от состава и давления. В докембрии широко представлены силикатные флюиды. Кроме того, термин "флюид" означает определенное агрегатное состояние вещества, которое реализуется при надкритических температурах и соответствует жидкости, поскольку имеет свойственную ей структуру молекулярного поля, однако подобно газу обладает стремлением к разуплотнению [Недумов, 1988].

Направление протекания химической реакции, выяснение условий смесимости, формы нахождения компонента и т. д. можно установить через поиск условий равновесия — равновероятного существования реагентов и продуктов интересующих нас реакций на каждой стадии. Зная состав продуктов реакций (расплавов и сопряженных эксгалций), можно определить последовательность реакций и состав реагентов на каждой элементарной стадии.

Возможность протекания химических реакций и электрохимических взаимодействий, выяснение областей смесимости на заданном уровне дифференциации, определяется минимизацией свободной энергии Гиббса [Коржинский, 1973]:  $dG = \sum \mu_i dn_i$ . Давление и температура должны быть фиксированы. Это возвращает нас к необходимости учета геодинамического процесса. В данном исследовании подобный учет обуславливается введением дискретных уровней дифференциации, на которых давление и температура в течение одной элементарной стадии постоянны. Свободная энергия Гиббса в изобарно-изотермической системе зависит от числа молей ( $dn_i$ ) — единиц, способных реагировать, только тех компонентов, которые испытывают изменение в данной фазе — "подвижных компонентов". Независимым параметром являются мольные количества компонентов.

В теории решение задачи представляется достаточно простым. Однако на практике установление большинства условий весьма неоднозначно. Даже трактовка геолого-аналитической информации зависит от субъективного представления исследователя о глубинном процессе и соответственно от выбора зависимых и независимых параметров.

**Химический потенциал** ( $\mu_i$ ) и мольные количества компонентов в системе "расплав на кровле астеносферы" — параметры, буквальное установление которых невозможно. "Химический потенциал представляет собой фактор интенсивности, т. е. степень напряженности химической энергии данного вещества в сложной системе" [Коржинский, 1973, с. 58]. Химический потенциал математически — это частная производная энергии Гиббса при изобарно-изотермическом процессе, Гельмгольца — в изохорно-изотермическом:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n},$$

$$\mu_i = (\partial F / \partial n_i)_{T, V, n}.$$

Химический потенциал определяется свойствами самого компонента, системой (состав,

агрегатное состояние, взаимодействия остальных компонентов и др.) и условиями существования системы ( $T, P$ , наличие градиента физических свойств и т. д.). На форму (валентность, комплексное соединение) существования данного компонента в растворе оказывают влияние состав и мольные концентрации (количество единиц  $dn_i$ ) всех компонентов расплава, раствора. Необходимо произвести учет их энергетического воздействия в системе, состоящей из огромного количества элементарных частиц (ионов, электронов, комплексных соединений, обрывков кремнекислородных цепочек и т. д.), каждая из которых оказывает влияние на ближайшее окружение.

Даже для систем, изученных в условиях поверхности, установление химического потенциала является достаточно сложной задачей. Чем дальше система, состоящая из большого количества элементарных частиц, от идеальной (смеси идеальных газов, взаимодействия которых ограничены упругими столкновениями), тем сложнее учет взаимного влияния компонентов. В реальных условиях пользуются величинами, которые, с одной стороны, являются характеристикой термодинамической системы, а с другой, поддаются измерению.

Для примера можно рассмотреть усложнение описания по мере усиления взаимодействия между частицами.

В неидеальной смеси неидеальных газов химический потенциал компонента  $i$  в случае одинакового агрегатного состояния всех компонентов в фазе

$$\mu_i(P, T, \text{состав}) =$$

$$= \mu_i^0(P, T) + RT \ln a_i(P, T, \text{состав}),$$

где  $\mu_i^0$  — химический потенциал чистого компонента в стандартном (без каких-либо влияний и взаимодействий) состоянии.

Активность компоненты  $i$  ( $a_i$ ) равна отношению давления его пара над раствором ( $P_i$ ) к давлению пара над чистым веществом ( $P_i^0$ ):  $a_i = P_i / P_i^0$ .

Газовые смеси в диапазоне температур поверхности и при  $P = 0 \div 1$  атм ведут себя, как идеальные. Для таких смесей активность каждого участвующего в смеси газа принимается численно равной его парциальному давлению.

Для реальных систем вместо парциального давления при термодинамических расчетах (определении энергии Гиббса и др.) вводится фугитивность (давление идеального газа). При низких давлениях, когда свойства ре-

альной газовой смеси (раствора) будут приближаться к свойствам идеальной, фугитивность будет равной парциальному давлению компонента  $i$ :

$$a_i(P, T) = f_i(P, T) / f_i^0(P, T),$$

где  $f_i$  — фугитивность  $i$  в смеси и является функцией общего давления;  $f_i^0$  — фугитивность  $i$  в стандартном состоянии. В качестве стандартного состояния кристаллических фаз выбирается жидкая или твердая фаза, состоящая из чистого компонента  $i$  при рассматриваемой температуре и атмосферном давлении.

Для неидеального раствора неэлектролита широко применяется практический коэффициент активности  $\gamma$ . Определяется из уравнения  $a_i = \gamma_i \cdot m_i$ . Моляльная концентрация  $m_i$  — число молей растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя. Величина  $\gamma_i$  изменяется с изменением  $m_i$ ,  $T$  и  $P$ .

Расчет коэффициента активности компонентов для водного раствора электролита еще более усложняется вследствие необходимости учета взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, которое в значительной мере диссоциирует на заряженные частицы. Природа взаимодействия ионов в растворе между собой и с растворителем сложным образом меняется с изменением концентрации. Вводятся дополнительные понятия и допущения, позволяющие рассчитывать коэффициенты активности ионов в растворе четко установленной концентрации. Необходимо учитывать и влияние растворенных электролитов на активность растворителя. Таким образом, даже в условиях поверхности установление формы нахождения компонента в растворе и его активности является довольно сложной задачей. Очевидно, что с увеличением  $P$  и  $T$  (с глубиной) взаимодействия между частицами будут усиливаться [Усенко, 2011], что обусловит изменение значений их химических потенциалов.

Некоторое упрощение и в то же время достаточно точную картину поведения можно получить, если рассматривать компонент в растворе (при заданных  $P$ ,  $T$ , концентрациях), характерные свойства которого существуют независимо от компонента (заданы извне). Такими характеристиками для водного раствора электролита могут выступать окислительный потенциал ( $E_h$ ) и кислотность - щелочность ( $pH$ ) раствора. Сходство поведения расплава в  $PT$ -условиях, соответствующих мантийным,

и раствора электролита, отмеченное И.Д. Рябчиковым [1982], базируется на сходстве их строения. Это позволяет анализировать поведение силикатного расплава в  $PT$ -условиях мантии путем проведения аналогии с водным раствором электролита в  $PT$ -условиях поверхности [Усенко, 2012].

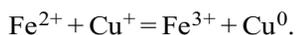
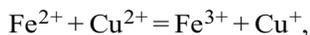
Ниже кратко рассмотрим, что отражают данные координаты и почему их использование представляется информативным.

**Кислотность-щелочность водного раствора** определяется активностью ионов водорода ( $pH = -\lg [H^+]$ ). В нейтральном растворе концентрации ионов водорода и гидроксил-ионов равны. При 25 °С в нейтральном растворе — их концентрации  $10^{-7}$  моль /л, соответственно  $pH = 7$ . При добавлении кислоты концентрация ионов водорода относительно гидроксил-ионов повысится, соответственно  $pH < 7$ , при добавлении щелочи повысится концентрация гидроксил-ионов, а  $pH > 7$ .

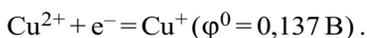
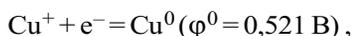
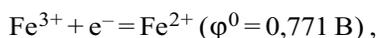
**Окислительный потенциал  $E_h$**  применяется для реакций, в процессе которых осуществляется переход электронов от одного элемента к другому. Например, между электродом из чистой меди, погруженным в раствор, содержащий ионы окисной меди (с активностью, равной единице), а также водородным электродом, состоящим из инертного платинового электрода, погруженным в раствор с активностью водородного иона, равной единице, и насыщенный по отношению к газобразному водороду с давлением 1 атм (активность также единица). Если электроды соединить, по цепи потекут электроны. Напряжение в цепи можно измерить, используя электроды известного состава в растворе заданной концентрации. На медном электроде благодаря разрядке ионов окисной меди будет отлагаться медь:  $Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$ . На водородном электроде водород будет терять электроны и превращаться в ионы:  $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ . Полная реакция примет вид  $Cu^{2+} + H_2 = Cu^0 + 2H^+$ .

Напряжение между электродами может быть измерено в самом начале реакции, до того как в ходе последней произойдет изменение активностей. Оно составит 0,337 В. По мере прохождения реакции напряжение будет снижаться, при достижении равновесия станет равным нулю. Окислительный потенциал  $E_h$  соответствует потенциалу полуэлемента, измеренному относительно стандартного водородного полуэлемента, потенциал которого условно считается равным нулю. Соответственно напряжение реакции восстановления меди  $\phi^0 = 0,337$  В.

Окислительно-восстановительная реакция может самопроизвольно протекать в направлении, при котором электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, т. е. восстанавливается:



Электроны будут самопроизвольно переходить от отрицательного полюса элемента к положительному, т. е. от электрохимической системы с более низким значением электродного потенциала к системе с более высоким его значением. В нашем случае от меди к железу. Железо выступает окислителем, так как его окислительный потенциал  $\varphi^0$  больше:



Возможность окисления металлов друг другом определяет, что окисленное или восстановленное состояние элемента, обладающего высоким окислительным потенциалом, зависит не только от фугитивности кислорода.

Валентное состояние элемента в водном растворе в координатах Eh и pH показано на диаграммах Пурбэ, который впервые провел определение равновесий в системе элемент—вода при заданных концентрации, температуре (25 °С) и давлении (1 атм). Преимуществом этих диаграмм является учет не только взаимодействия компонентов друг с другом, но и со средой — водой. Вода разлагается при погружении в нее компонентов, потенциалы которых более отрицательны, чем потенциал водородного электрода, и более положительны, чем потенциал кислородного электрода. Компоненты, имеющие более положительный потенциал, чем потенциал водородного электрода, не разлагают воду с выделением  $\text{H}_2$ . Потенциалы систем  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2$  зависят от pH раствора.

В работе [Гаррелс, Крайст, 1968] использованы методы расчета М. Пурбэ, которые применены к природным системам, содержащим помимо воды соединения серы, карбонатную составляющую, металлы. Исследуемые системы соответствуют распространенным геологическим системам — водным растворам при  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ атм}$ . В каждом слу-

чае учитываются те компоненты, в ассоциации с которыми данный элемент чаще всего встречается в минеральной форме. Как и при построении диаграмм Пурбэ, расчет базируется на установлении условий, в которых равновероятно существование как самих реагентов, так и продуктов реакции — минимизации свободной энергии Гиббса.

Из вышесказанного следует, что сами термины (Eh и pH) могут быть использованы только для водного раствора. Однако ведение новых терминов только усложнит описание. В настоящее время кислотно-основные взаимодействия практически не рассматриваются в применении к процессам, приводящим к образованию расплавов, а окислительно-восстановительные реакции предполагаются только в системе С—О—Н, вне ее физической и химической связи с силикатным расплавом, например в работе [Grey et al., 2008]. Поэтому нет данных экспериментов по установлению pH буферных модельных расплавов, сопоставимых с природными. Однако использование этих параметров существенно уточняет представления об условиях формирования природных расплавов. Подобная возможность обсуждалась в работе [Гаррелс, Крайст, 1968]. В настоящем исследовании предлагается считать, что речь идет о расплавах, для которых эти величины соответствуют буферным растворам, не предлагается установление значений Eh или pH, используются исключительно качественные характеристики.

**Установление пределов значений Eh-pH для силикатного расплава (гидротермальных систем)** является первым шагом при использовании диаграмм. Процессы, протекающие на поверхности, происходят в границах поля устойчивости воды, тогда как процессы в расплаве зачастую протекают при более низком окислительном потенциале. Поскольку измерения Eh и pH относительно эталонных буферных растворов отсутствуют, попытаемся в первом приближении сопоставить условия дифференциации расплавов в координатах Eh-pH с буферными отношениями. Все предлагаемые зависимости базируются на восстановлении условий дифференциации природных расплавов [Усенко, 2008]. Для уверенного проведения границ требуется не только термодинамический расчет, аналогичный проведенному в работе [Гаррелс, Крайст, 1968], но и его экспериментальное подтверждение. Невозможность проведения расчетов вследствие отсутствия определения термодинамических констант при

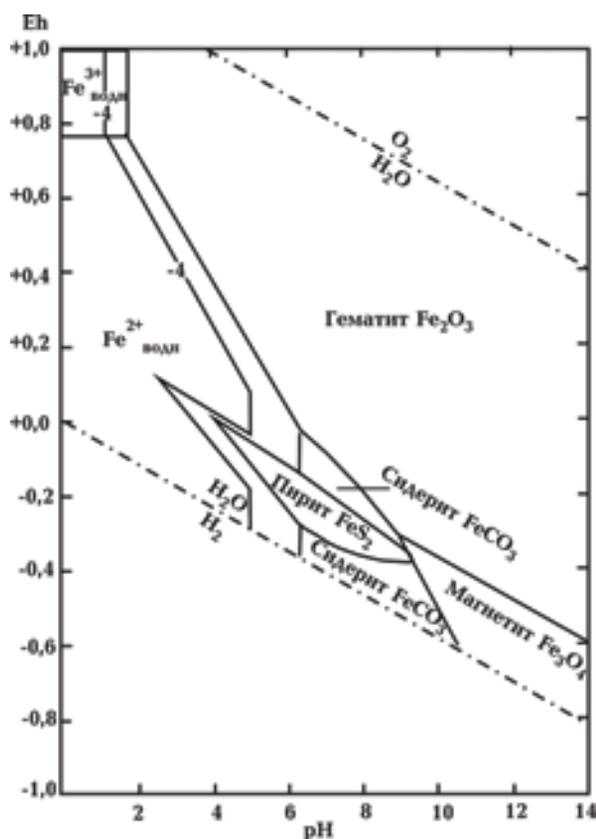


Рис. 1. Соотношения устойчивости оксидов, сульфидов и карбоната железа при 25 °С и 1 атм общего давления в присутствии воды. Сумма  $\text{CO}_2$  —  $10^{-6}$ , сумма серы —  $10^{-6}$  [Гаррелс, Крайст, 1968].

высоких температурах и давлениях, неоднозначность трактовки результатов экспериментов делают допустимым использование диаграмм только для качественной оценки химических условий дифференциации расплавов.

Буфер QFM ( $\text{SiO}_2\text{—Fe}_3\text{O}_4\text{—FeSiO}_4$ ) должен соответствовать нижней границе поля устойчивости воды (для силикатной матрицы — кварца). Формирование магнетита и силиката железа также начинается от этой границы (рис. 1, 2). Выше — условия окислительные, которые в реальных силикатных расплавах могут быть выше не более чем на 0,2—0,3 единицы. Подобные условия реализуются при дифференциации расплавов в архее. В фанерозое в близких условиях дифференцированы базальты срединно-океанических хребтов, андезитобазальтовые серии островодужных обстановок, в континентальных условиях — часть толеитовых базальтов (например, Вольно-Подольской плиты). Это расплавы, дифференцированные в малоглубинных очагах (около 20 и 50 км).

Данные условия могут быть обусловлены влиянием воды (кислорода) на процесс дифференциации, что соответствует условиям эксперимента [Takahashi, 1986], результаты которого используются в качестве эталонных составов в методике [Усенко, 2008]. Для них применим параметр “фугитивность кислорода”, так как подобные расплавы дифференцированы в нейтральной, слабокислой среде. В гидротермальных системах при понижении температуры можно предположить повышение окислительного потенциала на 0,1—0,2 единицы.

Буфер MW может быть расположен на 0,2—0,3 единицы ниже границы  $\text{H}_2\text{—H}_2\text{O}$ , а железо-вюстит — еще ниже, в поле устойчивости самородного железа (рис. 3). Дефицит кислорода характерен для щелочных и особенно ультращелочных недифференцированных расплавов, для которых важным параметром может служить фугитивность углекислоты. При дифференциации щелочного расплава возрастает доля углеводородной составляющей в

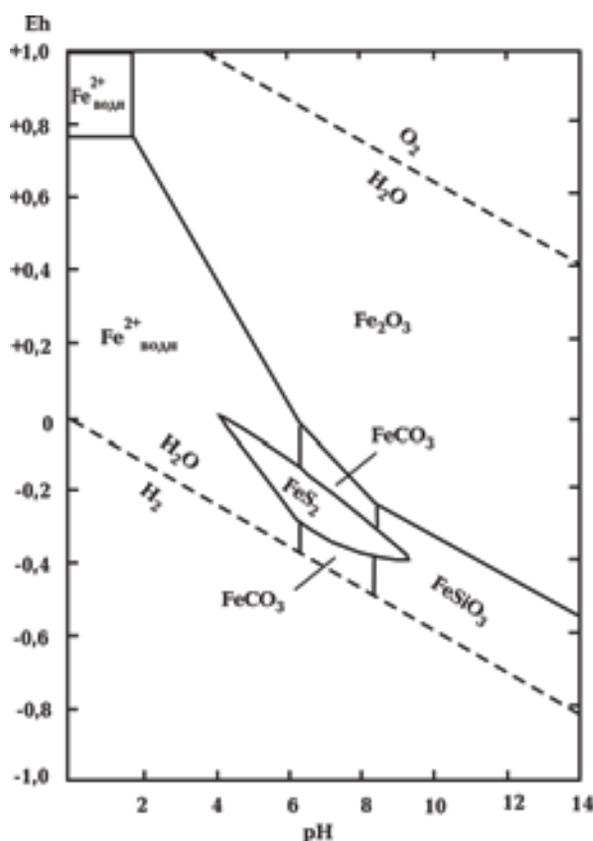


Рис. 2. Соотношения устойчивости оксидов, карбонатов, сульфидов и силикатов железа при 25 °С и 1 атм общего давления в присутствии воды. Сумма  $\text{CO}_2$  —  $10^{-6}$ , сумма серы —  $10^{-6}$ , присутствует аморфный кремнезем [Гаррелс, Крайст, 1968].



газовой фазе, хотя  $\text{CO}_2$ , вероятно, остается доминирующим флюидом. Параметр фугитивности кислорода нельзя использовать для описания условий дифференциации этих расплавов, которые широко представлены в протерозое (особенно в период 2,0—1,75 млрд лет) и преобладают при формировании на континентах в фанерозое.

Сильнокислая среда для процесса дифференциации расплавов в мантии не характерна. Для ее создания необходимо участие сильных кислот, в частности HCl. Однако присутствие хлора приводит к повышению растворимости воды — разбавлению. В присутствии воды и хлора дифференциация протекает в условиях, соответствующих буферу QFM и при более высоком окислительном потенциале. Щелочность в силикатных расплавах может быть высокой. Как правило, она определяется не столько присутствием щелочей, сколько влиянием фтора при  $P > 1,5$  ГПа. В природных расплавах параметры Eh и pH связаны между собой и влияют не только на химический состав, но и на структуру расплава и соответственно на минеральный состав образующейся из него породы. Так, калиевые полевые шпаты образуются в условиях, соответствующих границе QFM, кальциевые плагиоклазы — от границы QFM и при чуть более высоком окислительном потенциале, альбит — чуть ниже границы QFM, а при еще более низком Eh сменяется нефелином. Смена полевых шпатов фельдшпатоидами и восстановительная обстановка в расплавах реализуется при смене водного флюида углекислым и повышении давления до 3 ГПа (для нефелина) и 5 ГПа для лейцита. Содержание кальция в плагиоклазах чутко реагирует на изменение щелочности, снижаясь пропорционально ее увеличению. В щелочной среде кальций и железо экстрагируются в карбонатную фазу, в нейтральной и слабокислой при повышенном окислительном потенциале кальций входит в состав плагиоклаза и пироксена, а карбонатная фаза обогащена магнием и железом. В присутствии фтора возрастает количество глинозема и натрия, в присутствии хлора — кремнекислоты и связанной в минералах структурной воды.

**Изменение поведения химических элементов и соединений при изменении P-T условий** предсказать невозможно. Однако возможно восстановить как последовательность реакций, протекающих на кровле астеносферы, в гидротермальном флюиде, зная

последовательность появления их продуктов на поверхности.

Скачкообразные изменения характера взаимодействий в гетерофазных (кристаллы—расплав—флюид) системах происходят при давлениях 1,5—1,7, 3, 4,5, 6—7 ГПа, которые соответствуют литостатическому давлению на выбранных уровнях дифференциации. Каждый из четырех выделенных уровней (220, 150, 100 и 50 км) характеризуется спецификой поведения [Усенко, 2008; 2012].

При установлении условий, благоприятных для существования компонента в заданной форме, необходимо учитывать повышение окислительной обстановки и, следовательно, изменение состава подвижных компонентов от уровня к уровню, *определяемое исключительно давлением*. При  $P > 3$  ГПа возрастает окислительный потенциал среды при постоянном наборе компонентов вследствие повышения активности кислорода. Аномалия физических свойств воды (как и HF) обусловлена наличием водородных связей между молекулами. Однако наличие подобных связей обуславливает увеличение объема, что приводит к неустойчивости в условиях высоких давлений. Вода распадается на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а далее — на  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{H}^+$  или  $\text{H}_2$ . Поэтому, говоря о влиянии воды на дифференциацию расплава при  $P \sim 5 \div 7$  ГПа, следует говорить о влиянии  $\text{O}^{2-}$ . Для HF этот эффект проявлен при  $P > 1,5$  ГПа. При меньших давлениях фтор растворим в силикатном расплаве. При высоких давлениях присутствие фтора вызывает прямо противоположный эффект. Водная фаза неустойчива. Последовательно происходят: выделение кислорода, окисление углерода, отделение карбонатной фазы. Силикатный расплав представлен щелочными и ультращелочными расплавами [Усенко, 2008; 2012].

При  $P \leq 3$  ГПа на протекание физико-химических процессов более влияет щелочность, которая в первую очередь зависит от соотношения  $(\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}) / (\text{CO}_2 + \text{F})$ . В случае преобладания  $\text{H}_2\text{O}$  и Cl среда окисленная, нейтральная или слабокислая.  $\text{CO}_2$  растворен в расплаве, его отделение в самостоятельную фазу (представленную чаще карбонатом магния, железа) происходит при падении  $P$  до  $\sim 1,5$  ГПа. В случае преобладания  $\text{CO}_2$  и F среда восстановленная, щелочная и сильнощелочная.

Особенностью дифференциации расплавов под корой и в коре (как правило, на одном этапе активизации) является контаминация коровым веществом, это обуславливает увели-

чение окислительного потенциала вследствие попадания воды ( $\text{OH}^-$ -групп, связанных в минералах коры) и кремнезема в расплав. Ультраосновные, часто щелочные и ультращелочные расплавы (сопряженные с эксталяционными карбонатными породами или карбонатами) сменяются основными слабощелочными и нормального ряда. Дальнейшая дифференциация в коре приводит к появлению гранитоидных магм, с которыми часто связаны гидротермальные месторождения полезных ископаемых. Состав гидротерм определяется составом расплава коровой астеносферы, который, в свою очередь, зависит от состава мантийного источника [Эндогенные ..., 1991].

Кристаллизация расплава кислого состава в большинстве случаев происходит при высоких флюидных давлениях, значительно превышающих величину литостатической нагрузки пород. Состав рудных флюидов разнообразен. Водные, водно-углекислые и высококонцентрированные хлоридные (до 25—30 мас. % экв.  $\text{NaCl}$ ) флюиды участвуют в формировании оловорудных месторождений. Фторидно-водные флюиды связаны с онгонитами, редкометалльными литий-фтористыми гранитами [Эндогенные ..., 1991]. Важным является изменение поведения флюидов в коровых расплавах и отделяющихся от них растворах. С понижением давления (до 0,01 ГПа) при относительно высокой температуре (600—450 °C) вода не реагент, а транспорт, так как переносит вещества (даже  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ ) не в ионной, а в молекулярной форме [Гаррелс, Крайст, 1968]. В присутствии фтора расширяется поле кристаллизации кварца, из расплава кристаллизуются сосуществующие альбит, калиевый полевой шпат, литиевые слюды, топаз и флюорит. Повышается растворимость воды, расширяется температурный интервал кристаллизации расплава [Эндогенные ..., 1991]. Поведение флюидов и расплава в коровых условиях (при образовании гидротермальных месторождений) практически противоположно таковому в  $PT$ -условиях мантии. Дифференциация в коре сопровождается инверсией поведения воды и фтора, сменой карбонатных флюидов гидрокарбонатными, вариациями щелочности за счет колебания концентраций щелочей и хлора, что необходимо учитывать при использовании диаграмм Eh-pH.

Это самые общие закономерности, определяемые активностью анионов в силикатном расплаве. В работе [Усенко, 2008] предложены основные тренды дифференциации рас-

плавов. Однако в каждом регионе набор и соотношение компонентов индивидуальны.

**При установлении условий, благоприятных для формирования месторождения, необходимо определить следующее.**

1. Состав флюидов, сопровождающих как инициальное плавление, так и повышение степени плавления на новом уровне дифференциации. Флюид выступает в качестве растворителя и таким образом обуславливает состав компонентов, экстрагируемых из вмещающих пород в расплав. Так, Nb, Ta, Ce попадают в расплав только в составе фторидных комплексов. Поэтому их присутствие в расплаве в большинстве случаев коррелирует с повышением натриевой щелочности и понижением окислительного потенциала. Fe, Cu, Au, Ag находятся в расплавах и гидротермальных растворах преимущественно в виде хлоридных комплексных соединений. Расплавы, с которыми они генетически связаны, формируются в нейтральной среде при более высоком окислительном потенциале. Обогащение расплава Sr и Mg однозначно указывает на высокий окислительный потенциал и значительные глубины формирования. Для попадания U в расплав необходимо присутствие  $\text{CO}_2$  и слабощелочная—щелочная среда.

2. Физико-химические взаимодействия на кровле астеносферы, приводящие к увеличению концентрации полезного компонента в фазе (силикатном расплаве, отделяющемся от него флюиде, ликвационных обособлениях "внутри" силикатного расплава и т. д.) и определяющие минеральную форму его нахождения в месторождении. Так, в щелочной среде U входит в состав силикатов циркония, титана, редких земель. Оксиды урана устойчивы в нейтральной среде. Медь присутствует в толеитовых базальтах Вольно-Подольской плиты, но образование скоплений связано с гидротермальными растворами, поскольку для дифференциации расплава базальтов характерна нейтральная среда, а гидротермальные растворы, из которых отлагается медь, отделяются от более щелочных расплавов.

3. Возможность существования полезного компонента в расплаве, отделяющемся от него флюиде в форме, обуславливающей его подвижность при транспортировке к поверхности.

4. Условия осаждения, определяемые падением растворимости. Например, вместе со снижением температуры при кристаллизации расплава, подъеме гидротермального раствора часто происходит скачкообразное измене-

ние Eh-pH расплава и/или раствора в процессе кристаллизации минералов, разбавления поверхностной водой и т. д. Роль разнообразных барьеров, на которых происходит осаждение полезных компонентов, рассмотрена в работе [Эндогенные ..., 1991].

Все эти факторы, определяющие возможность формирования месторождений, зависят от Eh-pH характеристик расплавов и отделяющихся от них флюидов при плавлении, дифференциации, кристаллизации. Зачастую большее значение имеет скачкообразное изменение этих характеристик в процессе физико-химических взаимодействий, транспортировки.

Рассмотрим **примеры, отражающие зависимость формы нахождения полезного компонента от давления и Eh-pH характеристик системы расплав—флюид**. Поскольку давление существенно влияет на протекание процесса сначала необходимо установить глубину, на которой происходит дифференциация расплава на каждом этапе (определяющую литостатическое давление) и порядок изменения глубин от одного этапа к другому (обуславливающий температуру и степень плавления). Только затем можно переходить к восстановлению цепочки физико-химических взаимодействий, последовательно протекающих на кровле астеносферы.

Применим полученные зависимости для определения формы нахождения железа при формировании железистых пластов зеленокаменных структур Среднеприднепровского блока Украинского щита (ЗКС СПб). При постановке задачи считается, что источником вещества вулканогенных, железистых и сланцевых пластов служит расплав астеносферы [Усенко, 2008]. Осаждение происходит на дне морского бассейна, и с этой точки зрения железистые пласты — это осадочные породы. Однако при падении температуры осаждение происходит быстрее преобразования, состав не успевает приспособиться к новым условиям, потому характеризует условия на глубине дифференциации, а не на поверхности.

Наличие корреляции в составе железистых и вулканогенных пород, изменение их состава в процессе активизации выявлено в работе [Бордунов, 1983]. И. Н. Бордуновым использованы индексы, отражающие формы нахождения железа в пластах. Индекс красноватности (O) определен как отношение окисного железа, связанного в гематите и магнетите, к закисному железу магнетита, карбонатов, силикатов. Индекс сероцветности (M + C)

является суммой магнезиальности и известковистости пород (отражает количество карбонатов ряда сидерит—магнезит и кальцит—магнезит). Индекс кремнеземистости (Si / FMC) определяет пропорции осаждения гелей кремния и соединений Fe, Mg, Ca (вычисляется по формуле  $\text{SiO}_2 / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO})$ ). Графическое изображение зависимости содержания железа, а также формы его нахождения в пластах является отражением протекающего глубинного процесса.

Глубина дифференциации расплава определялась по составу вулканогенных пластов, находящихся в одной пачке с железистыми [Усенко, 2006]. Изменения значений индексов отражают уменьшение общего количества выносимого железа, которое коррелирует с уменьшением содержания окисного железа от этапа к этапу (пласты 1—4, входящие в комплекс пород нижней амфиболитовой формации сурской свиты) (рис. 4, 5). Снижение окислительного потенциала связано с уменьшением глубины дифференциации расплава на первых четырех этапах. Уменьшение количества железа, связанного непосредственно с кислородом (в форме  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$ ), сопровождается возрастанием содержания карбонатной и силикатной составляющей в железистых пластах 1—4, что отражает снижение смесимости карбонатной и водно-силикатной фаз с уменьшением давления. Индекс кремнеземистости и доля карбонатного железа резко возрастают в железистых пластах, находящихся среди пород коматиитовой формации (пласты 5—8), дифференциация расплавов которой осуществляется не глубже 50 км. Максимальное содержание карбонатного железа сопряжено с появлением сульфидов (пласт 7), что указывает на резкое снятие давления (отделение карбонатной фазы) и нейтрально-кислую среду. Ассоциация  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{FeS}_2$  устойчива при pH = 6 + 8 (см. рис. 1 и 2). На 50 км преобладают магнезиально-железистые карбонаты (сопряженные с коматиитами) — увеличивается индекс сероцветности железистого пласта, а также вхождение в состав силикатных пластов — возрастает индекс кремнеземистости. Таким образом, в кислой среде кислород сначала связывается с углеродом и кремнием. Образуются  $(\text{CO}_3)^{2-}$  и  $(\text{SiO}_4)^{2-}$  группы, которые соединяются с  $\text{Fe}^{2+}$ . Пласт 9 фиксирует опускание кровли астеносферного слоя после формирования коматиитов, пласт 10 — постепенный переход к верхней коматиитовой толще сурской свиты (второму ярусу, по

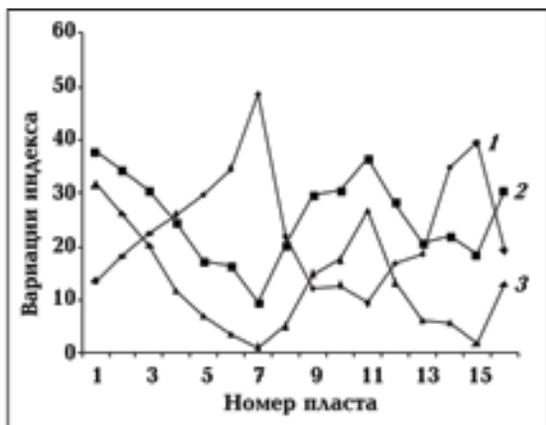


Рис. 4. График зависимости содержания железа (в %) от индекса сероцветности (1) в железистых пластах Сурской ЗКС [Бордунов, 1983] (2 — общее содержание железа; 3 — магнетитовое железо).

[Бордунов, 1983]). Индексы железистых пород пластов 11—16 указывают, что формирование происходило в ходе процесса, характеризующегося неоднократным изменением кровли астеносферного слоя: последовательного подъема (150—100—50 км) при формировании пластов 11—13, дифференциации на 50 км (пласты 13, 15), опускания (пласт 16). Значительные вариации индексов могут быть объяснены только значительными вариациями давления на верхней кромке астеносферного слоя за период 3,2—2,8 млрд лет.

При формировании железистых пластов ЗКС СПб изменения окислительного потенциала связаны с изменением глубины дифференциации,

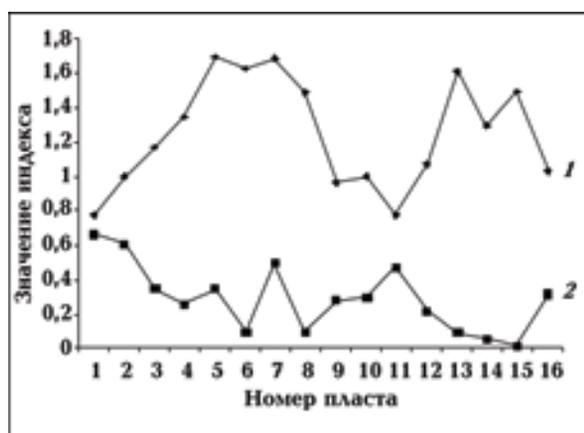


Рис. 5. График зависимости средних индексов кремнеземистости (1) и красноцветности (2) в железистых пластах Сурской ЗКС [Бордунов, 1983].

среда нейтральная—слабокислая при дифференциации всех расплавов и эксгалляций всех этапов. Происходит равномерное вынесение кремнезема, железа, а также глинозема, натрия и кальция — избытка базальтоидной составляющей, воды, углекислоты в процессе формирования мантии ультраосновного состава. Нет существенных вариаций кислотности-щелочности — нет скоплений окисного железа в пластах, сформированных в течение одного этапа.

В иной Eh-pH обстановке формируются железистые породы Криворожско-Кременчугской зоны (ККЗ) после 2,8 млрд лет. О повышении щелочности свидетельствует весь комплекс минералогических и геохимических характеристик: образование гематита, содержание которого повышается по мере дифференциации; появление граната; изменение распределения глинозема и железа между минералами силикатов. При сохранении общих тенденций в распределении железа, кремнезема, карбоната от давления, выраженных в обратной корреляции индексов сероцветности и железистости и в прямой корреляции индексов сероцветности и кремнеземистости, очевидно общее изменение рисунка индексов железистых пластов ККЗ по сравнению с железистыми пластами ЗКС (рис. 6, 7). Главная тенденция — уменьшение содержания кремнезема и карбоната в железистых пластах, увеличение общего и магнетитового железа, индекса красноцветности. Соотношение окисленных форм железа к карбонатным и силикатным возрастает.

Количество кислорода в астеносферных расплавах уменьшается, его не хватает на окисление и углерода, и железа. Соответственно щелочность увеличивается. При повышении щелочности на кровле астеносферы при  $P \leq 3$  ГПа происходит отделение от расплава карбонатной фазы. Часть углерода, оставшаяся в силикатной фазе, находится в восстановленной форме — в виде углеводородов, степень полимеризации которых определяется давлением. При повышенной щелочности в условиях дефицита кислорода железо восстанавливает углерод, окисляясь до гематита (пласты 4, 10). Образуются сине-краснополосчатые джеспилиты и графитсодержащие сланцы. Физикохимические взаимодействия (разделение на фазы и окислительно-восстановительные реакции в условиях дефицита кислорода) приводят к тому, что железо концентрируется в определенных слоях, являющихся наиболее продуктивными.

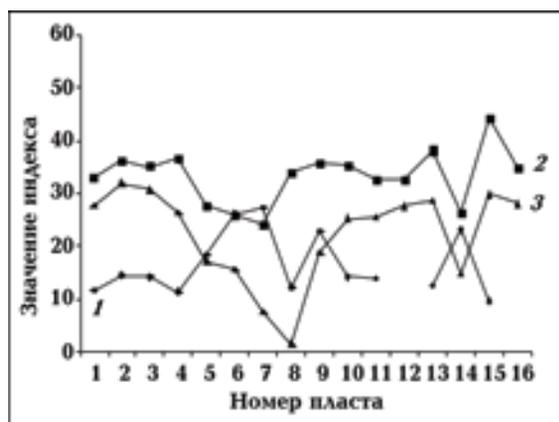


Рис. 6. Графики зависимости содержания железа (в %) от индекса сероцветности (1) в железистых пластах Кременчугского района [Бордунов, 1983] (2 — общее содержание железа; 3 — магнетитовое железо).

Появление графитсодержащих прослоев указывает на смещение условий протекания реакций ниже поля устойчивости воды. Повышение влияния щелочности на 100 км приводит к снижению смесимости между флюидной фазой, куда "выталкивается" максимум свободного кислорода, хлоридные комплексы железа и другие соединения. Обычно флюиды подобного состава содержат углекислоту, воду, сульфиды в разных пропорциях (например, [Коваленко и др., 1986]). Обогащение железом происходит в астеносфере и связано с отсутствием смесимости окисленного флюида, переноса

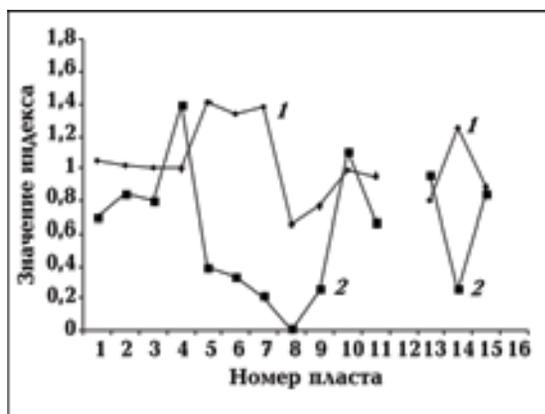


Рис. 7. График зависимости средних индексов кремнеземистости (1) и красноцветности (2) в железистых пластах Кременчугского района [Бордунов, 1983].

щего железа, и щелочного силикатного расплава, а не с разделением их по плотности, как в породах Сурской структуры.

На рис. 1 и 2 эта ситуация не рассматривается, так как поле протекания реакций расположено выше нижней границы устойчивости воды, углерод присутствует в форме  $CO_2$ . В работе [Гаррелс, Крайст, 1968] подобная ситуация моделируется введением в систему меди — металла с более низким окислительным потенциалом, чем у железа. Форма нахождения меди определяется окислительно-восстановительной обстановкой и кислотностью-щелочностью носителя — расплава астеносферы, магмы у поверхности, отщепляющегося от нее гидротермального флюида. Учитываются особенности существования меди (халькофильного элемента) в расплаве и растворе, содержащем не только медь, железо и воду, но и серу. Это позволяет использовать диаграммы Eh-pH для выяснения условий накопления самородной меди в ассоциации с оксидами железа на Вольно-Подольской плите (ВПП).

Формирование вендских толеитовых базальтов ВПП происходит в течение двух этапов [Усенко, 2010]. На первом кровля астеносферы в коре — на 30—35 км или менее. Происходит инъеция ультраосновного мантийного расплава в кору. На втором этапе дифференциация расплавов, образующих базальты ратненской толщи, протекает в коре повышенной основности. При расположении кровли на глубине 30—35 км образуется единая астеносфера, подошва которой находится в мантии. Третий этап, на котором могли быть образованы туфы перкальской толщи, однозначно не выделяется.

Определим условия, при которых возможно существование самородной меди (см. рис. 3). Поле устойчивости меди в форме сульфида значительно шире поля устойчивости металлической меди. Для реализации ассоциации  $Cu + Fe_2O_3$  (самородная медь — гематит) необходим относительно высокий окислительный потенциал среды, что возможно при отсутствии влияния  $CO_2$  на расплав астеносферы, когда "избыточный" кислород тратится на окисление углерода. Ассоциация  $Cu + Fe_2O_3$  устойчива при окислительном потенциале выше нижней границы поля устойчивости воды при значительных колебаниях щелочности. В природных силикатных расплавах сопряжение высокой щелочности и высокого окислительного потенциала не реализуется. Повышение окислительного потенциала может быть вызвано толь-

ко участием воды (метаморфической или поверхностной) с растворенными в ней NaCl и KCl (щелочи и хлор экстрагируются из расплава). Поэтому рассматриваемый парагенезис может быть реализован в расплаве (растворе) повышенной, но не высокой щелочности (соответствующей  $pH \sim 7 \div 10$  водного раствора), что и происходит в толеитовых базальтах ВПП.

В гидротермальной ячейке (непосредственно у поверхности) по мере подъема раствора и падения его температуры щелочность будет снижаться, а окислительный потенциал возрастать. Окисление гетерофазных флюидов от глубоких горизонтов к поверхности отмечено при изучении флюидных и расплавных включений в минералах гидротермальных месторождений. Соответственно ближе к поверхности вероятна смена ассоциаций  $Cu + Fe_3O_4$  (самородная медь + магнетит)  $\rightarrow Cu + Fe_2O_3$  (самородная медь + гематит)  $\rightarrow CuO + Fe_2O_3$  (куприт + гематит). Очевидно влияние поверхностных вод при образовании этих парагенезисов.

Парагенезис  $Cu + Fe_3O_4$  (магнетит) реализуется при более низком окислительном потенциале и при более высокой щелочности (от  $pH = 10$  для водного раствора), чем  $Cu + Fe_2O_3$ . В ассоциации с магнетитом концентрации меди в туфах бабинской свиты более высокие. Вероятно, при их формировании в глубинном источнике сказывается влияние не только водных с хлором, но и карбонатных (с фтором?) флюидов на процесс дифференциации, происходит разделение на фазы, в одной из которых присутствует магнетит, в другой гематит. Для сохранения подвижности меди содержание фтора должно быть очень незначительным, а щелочность — не очень высокой (нивелироваться присутствием водных щелочно-хлоридных флюидов). В реализации этих условий более проявлено влияние глубинных, преимущественно мантийных флюидов в образовании расплава — раствора.

Два поля устойчивости ассоциации самородная медь — магнетит могут характеризовать два парагенезиса, обнаруженные в гидротермальных образованиях ВПП.

1. Поле (I) на рис. 3 может соответствовать магнезиально-железисто-кремнеземистым расплавам-растворам, образующимся при участии хлоридно-силикатно-водных флюидов. Например, вызывающих палагонитизацию в недифференцированных ультрабазитах и базальтах, а также обеспечивающих накопление железа и меди, калия и кремнезема в конечных дифференциатах (железистый тренд дифференци-

ации). Сами жидкости слабощелочные, нейтральные. Сказывается участие поверхностных окисленных флюидов (воды, содержащейся в минералах коры) в процессе дифференциации расплава.

2. Поле (II) соответствует более восстановительной среде, которая может быть обусловлена активностью кальций-карбонатных (с фтором?) флюидов, сменяющихся хлоридно-натрий-калиевыми растворами гидротермального этапа. Образуют ассоциацию кальцит-цеолиты. Этот тренд также проявлен и в серо-зеленых туфах бабинской свиты. Более щелочные условия (соответствующие образованию красных туфов с гематитом) не способствуют подвижности меди, поэтому ее содержание в силикатной фазе с большим количеством щелочей незначительно.

Сопоставим установленные по Eh-pH диаграммам поля устойчивости Cu в парагенезисе с оксидами железа с условиями, существовавшими при формировании толеитовых базальтов ВПП.

В дифференциации расплавов, образующих ратненские базальты, сказывается участие воды и хлора, что приводит к образованию основных (кальциевых) плагиоклазов и авгита, а следовательно, накоплению натрия и повышению щелочности остаточного расплава (откадывается альбит). Активность натрия становится выше активности хлора и в водном флюиде, взаимодействующем с силикатно-глиноземистым расплавом. Это приводит к выпадению железа и меди из состава хлоридного комплекса. При этом высвобождается и хлор — происходит нейтрализация среды. Только в нейтральной среде возможно окисление серы до  $(SO_4)^{2-}$ . В ВПП на всех этапах образуются сульфаты. Даже в слабокислой и щелочной среде сера присутствует в форме  $S^{2-}$ , а медь образует сульфиды. Затем медь восстанавливается железом. Двухвалентное железо присутствует как в магматических расплавах, так и в растворах. Его окислительный потенциал выше, чем меди, поэтому ее восстановление осуществляется на всех этапах от магматического до гидротермального. Избыток натрия отводится с водным флюидом к поверхности. Остаточный расплав содержит слабощелочной хлоридно-калиевый водный флюид, обогащен железом, кремнеземом. Из остаточных расплаво-растворов образуются микроклины, пироксены обогащены железом. Затем откладываются халцедон и медь. На этом этапе образуются единичные кристаллы самородной меди, находя-

щиеся непосредственно в базальтах и не образующие скопления.

"Автоматоматическая" медь связана с окисленными расплавами, содержащими железо, калий, избыток кремнезема, воду. Подобные расплавы формировались на конечных стадиях дифференциации ратненских базальтов, а также туфов перкальской толщи. Возможно, с этим этапом связано накопление меди непосредственно под корой и в коре, но более вероятно — в сульфидной форме. Метасоматические ассоциации, содержащие сульфиды Fe, Ni, Cu, откладывающиеся из окисленных хлорсодержащих надастеноферных флюидов, широко представлены в ореолах флюидно-термального воздействия, формирующихся над астеносферой в мантии [Эндогенные ..., 1991].

"Парагидротермальная" медь откладывает из щелочных растворов, содержащих карбонат. Для дифференциации базальтов ВПП подобные флюиды не характерны, поэтому отложение меди не могло происходить при формировании вендских толеитовых базальтов.

Карбонатные расплавы и флюиды участвуют в формировании палеозойских пород Припятского прогиба (ПП). В ПП в девоне формируются расплавы, дифференциация которых на начальном этапе осуществляется при участии карбонатно-кальциевых растворов, а по мере контаминации веществом коры — хлоридных калиевых и натриево-водных [Усенко, 2010]. Можно предполагать (но не утверждать), что формирование месторождений происходит синхронно образованию вулканогенно-осадочной толщи ПП. Медь откладывается не в ПП, где щелочность расплавов очень высокая, а на периферии области активизации, где расплавы и отделяющиеся от них растворы менее агрессивны.

Формирование месторождений возможно в флюидопроводящих зонах, которые образуются в местах пересечения долгоживущих глубоких разломов широтного, меридионального и северо-западного простираний. При каждой последующей активизации происходит дробление заполняющего их кристаллизованного ве-

щества и заполнение новыми расплавами, рудообразующими растворами. Таким образом, поиск месторождений меди будет более оптимальным именно в этих зонах, которые должны выделяться и по комплексу геофизических признаков.

**Заключение.** В статье предлагается принципиально новый подход к описанию химической активности компонента. Использование диаграмм Eh-pH позволяет установить возможность накопления компонента в расплаве, состав которого можно восстановить по составу магматических и сопряженных эксталяционных пород. Очевидно, что применение диаграмм Eh-pH, построенных для водного раствора при  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  атм, для описания силикатного расплава или гидротермального флюида дискуссионно. Однако установление большинства термодинамических параметров (свободных энергий, энтропии, энтальпий образования компонентов) даже в условиях поверхности — достаточно сложная задача, а современные представления о процессах, протекающих в мантии, гипотетичны и зачастую противоречивы. Из рассмотрения существующих диаграмм Eh-pH могут быть получены предварительные выводы о поведении системы. Они должны быть уточнены дополнительными термодинамическими расчетами, сопоставлением с результатом, полученным экспериментально либо независимой геолого-аналитической информацией.

Объективные сложности, возникающие при решении поставленной задачи, не позволяют настаивать на однозначности ее решения. Подобная неоднозначность свойственна большинству геофизических задач, а в данном исследовании речь идет о решении именно геофизической задачи с использованием геологической и геохимической информации. Использование аппарата термодинамики для описания физических процессов и химических взаимодействий, протекающих в верхней мантии и коре, с одной стороны, и привлечение всей имеющейся геолого-аналитической информации, с другой, позволит, по мнению автора, существенно сократить множественность решений

## Список литературы

Бордунов И. Н. Криворожско-Курская эвгесинклиналь. — Киев: Наук. думка, 1983. — 304 с.

Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия: Пер. с англ. — Москва: Мир, 1968. — 368 с.

- Карпов И. К. Разработка теоретических основ физико-химического моделирования природных процессов минералообразования на ЭВМ // *Фундаментальные исследования*. Наука о Земле. — Новосибирск: Наука, 1977. — С. 91—94.
- Коваленко В.И., Соловова И.П., Наумов В.Б., Рябчиков И.Д., Ионов Д.А., Цепин А.И. Мантийное минералообразование с участием углекислотно-сульфидно-силикатного флюида // *Геохимия*. — 1986. — № 3. — С. 289—303.
- Когарко Л.Н. Роль глубинных флюидов в генезисе мантийных гетерогенностей и щелочного магматизма // *Геология и геофизика*. — 2005. — **46**, № 12. — С. 1234—1245.
- Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. — Москва: Наука, 1973. — 288 с.
- Литасов К. Д., Литасов Ю. Д., Мальковец В. Г. Глубинный метасоматоз и преобразование верхней мантии Южного Прибайкалья по данным изучения ксенолитов Бартойского вулканического ареала // *Геохимия*. — 2005. — № 3. — С. 275—301.
- Недумов И. Б. Генезис гранитов и гранитогенная металлогения. — Москва: Наука, 1988. — 143 с.
- Рябчиков И.Д. Флюидный массоперенос и мантийное магмаобразование // *Вулканология и сейсмология*. — 1982. — № 5. — С. 3—9.
- Рябчиков И. Д., Соловова Н. П., Когарко Л. Н., Брай Г. П., Нтафлос Т., Симакин С. Г. Термодинамические параметры генерации меймечитов и щелочных пикритов Маймеча-Котуйской провинции (по данным изучения расплавных микровключений) // *Геохимия*. — 2002. — № 11. — С. 1139—1150.
- Усенко О.В. Глубинные процессы и магматизм Вольно-Подольской плиты // *Геофиз. журн.* — 2010. — **32**, № 3. — С. 66—77.
- Усенко О.В. Глубинные процессы образования расплавов в тектоносфере: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. — Киев, 2008. — 46 с.
- Усенко О.В. Условия формирования зеленокаменных структур Приднепровского блока Украинского щита // *Геофиз. журн.* — 2006. — **28**, № 6. — С. 74—93.
- Усенко О.В. Плавление в условиях верхней мантии // *Геофиз. журн.* — 2011. — **33**, № 4. — С. 100—116.
- Усенко О.В. Дифференциация расплавов в условиях верхней мантии // *Геофиз. журн.* — 2012. — **34**, № 1. — С. 78—94.
- Флюиды и окислительно-восстановительные равновесия в магматических системах / Отв. ред. А.А. Кадик. — Москва: Наука, 1991. — 256 с.
- Эндогенные источники рудного вещества / Отв. ред. Ф.В. Чухров. — Москва: Наука, 1991. — 248 с.
- Brey P.G., Bulatov V.K., Giris A.V., Lahaye Y. Experimental melting of carbonated peridotite at 6—10 GPa // *J. Petrol.* — 2008. — **49**. — P. 797—821.
- Takahashi E. Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa implications on the origin of peridotite upper mantle // *J. Geoph. Res.* — 1986. — **91**. — P. 9367—9382.