

УДК 552.13+552.16

ГЛИНОЗЕМ-ФТОРИСТЫЙ СФЕН (ТИТАНИТ) КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ФТОРИСТОСТИ ФЛЮИДА

© 2012 г. О. И. Шарова, К. В. Чудненко, О. В. Авченко, З. Г. Бадрединов, А. С. Вах

Представлено академиком В.В. Ревердатто 27.04.2011 г.

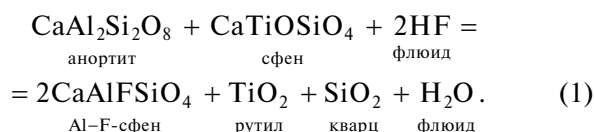
Поступило 11.05.2011 г.

Сфен (титанит) — минерал с теоретической формулой $(Ca, REE)(Ti, Al, Fe)SiO_4(O, OH, F)$ встречается в разнообразных геологических обстановках в магматических, метаморфических и метасоматических горных породах в широком спектре геохимических и *PT*-условий. Структура сфена допускает различные катионные и анионные изоморфные замещения. Так, в позицию Ca могут входить катионы Na^+ , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , REE^{3+} , позиция Ti может заполняться катионами Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , а позиция Si — P^{5+} и $4H^+$. Анионный изоморфизм наблюдается в позиции O1, в которую могут входить F^- , Cl^- и группа OH^- . Главные изоморфные замещения характерны для Ti-позиции, в которую входят Al^{3+} и Fe^{3+} , причем компенсация избыточной валентности происходит по двум схемам: $Al, Fe^{3+} + F^- = Ti^{4+} + O^{2-}$ и $Al, Fe^{3+} + OH^- = Ti^{4+} + O^{2-}$. Первая схема изоморфизма описывается системой с конечными членами $CaTiSiO_4O$ (собственно титанитом) и $CaAlSiO_4F$ (гротитом). Замещение этого типа изоструктурно [1], а в экспериментах установлена полная смесимость компонентов $CaTiSiO_4O$ и $CaAlSiO_4F$ [2]. Второй тип изоморфизма описывается системой с конечными членами $CaTiSiO_4O$ и $CaAlSiO_4(OH)$. Компонент $CaAlSiO_4(OH)$ — вьюагнатит (*vuagnatite*) имеет другую структуру, чем титанит, что приводит к ограниченной смесимости этих компонентов [1]. Таким образом, в состав Al–F-сфена входят, главным образом, три минерала — титанит, гротит и вьюагнатит, но концентрация вьюагнатита в сфене обычно невелика.

Сфены с высокими концентрациями Al и F были установлены впервые в высокобарных метаморфических породах, давление образования ко-

торых оценивалось величиной до 30 кбар [3, 4]. Высокие давления доказаны присутствием в этих породах коэсита и алмаза. Это позволило предполагать, что богатые алюминием и фтором титаниты являются признаком проявлений высоких давлений в породах метаморфических комплексов. Однако впоследствии фтор-глиноземистые сфены были установлены в гранитоидах и фторсодержащих скарнах [5], в метаморфизованных осадках кремневой формации Сихотэ-Алиня (Приморье) [6] и в метасоматических рудоносных породах Березитового золото-полиметаллического месторождения Верхнего Приамурья [7]. Концентрации Al и F в сфене этих разнотипных низкобарных пород оказались сопоставимыми с концентрациями Al и F в данном минерале из метаморфических пород высокого давления. Это позволяет считать, что основным фактором, способствующим образованию Al–F-сфена в различных минеральных ассоциациях, является активность фтора минералообразующего флюида. В настоящей работе нами обосновывается возможность оценки фтористости флюида на основе разработанного авторами сфенового фториметра.

Сфеновый фториметр можно предложить, используя следующее стехиометрическое соотношение:



Реакцию (1) можно записать через константу равновесия и стандартную энергию Гиббса,

$$(\nu \Delta Z_0)P, T = -RT \ln K_{p_1}, \quad (2)$$

в которой константа равновесия K_{p_1} дается следующим выражением:

$$K_{p_1} = \frac{(a_{\text{alf}})^2 a_{\text{рт}} a_{\text{Q}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{ан}} a_{\text{sf}} (a_{\text{HF}})^2}. \quad (3)$$

В выражениях (2), (3) ΔZ_0 — величина стандартной энергии Гиббса реакции (1), постоянная для данных *PT*-условий, a_{alf} , $a_{\text{рт}}$, a_{Q} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$, $a_{\text{ан}}$, a_{sf} , a_{HF} — активности компонента $CaAlFSiO_4$, рутила,

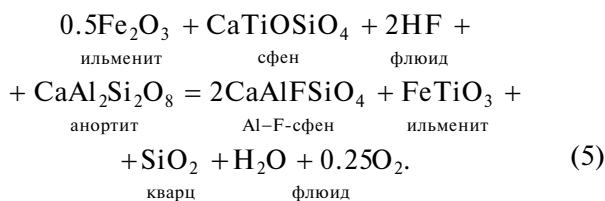
Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Иркутск

кварца, воды, анортита, титанита и HF в соответствующих минеральных твердых и водных растворах, ν – стехиометрические коэффициенты реакции (1), R – газовая постоянная, T – температура, K .

Активность чистых фаз можно принять равной единице, поэтому выражение (3) можно упростить:

$$K_{p1} = \frac{(a_{\text{alf}})^2 a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{sf}} a_{\text{an}} (a_{\text{HF}})^2}. \quad (4)$$

Из выражения (4) видно, что при постоянной активности анортита, при данных PT -условиях активность компонента CaAlFSiO_4 в твердом растворе сфена связана с активностью HF в водном растворе. Так, увеличение (уменьшение) активности HF в водном флюиде должно приводить к сопряженному увеличению (уменьшению) активности CaAlFSiO_4 в твердом растворе сфена. Таким образом, парагенезис рутил–кварц–плагиоклаз–Al–F–сфен может служить фториметром для количественной оценки фтористости водного флюида. Другим парагенезисом для оценки активности HF в водном флюиде может быть равновесие ильменит–сфен–плагиоклаз–кварц, поскольку между компонентами этих фаз можно написать следующее стехиометрическое соотношение:



Однако оценка активности фтора по равновесию (5) значительно менее удобна, чем по (1), поскольку для этого фториметра требуются определение потенциала кислорода и оценка активности гематитового минала в ильмените, помимо определения активности фаз, указанных в формуле (4).

Для оценки фтористости флюида по составу Al–F–сфена в присутствии плагиоклаза, рутила и кварца (уравнение (1)) мы выполнили термодинамические расчеты на основе модели, построенной на программном комплексе “Селектор-С”. Модель состояла из двух резервуаров. В первый резервуар поместили HF, H₂O и углерод. Во второй – плагиоклаз, состоящий из двух миналов – альбита и анортита, сфен в виде минала CaTiOSiO_4 и кварц. В первом резервуаре формировался фтористый флюид, который затем поступал во второй резервуар, где устанавливалось равновесие фтористого флюида и газовой фазы с образующимися в процессе реакции Al–F–сфеном, плагиоклазом определенного состава, рутилом и кварцем. Изменение мольных количеств HF, альбита и анортита в условиях постановки задачи в первом и втором

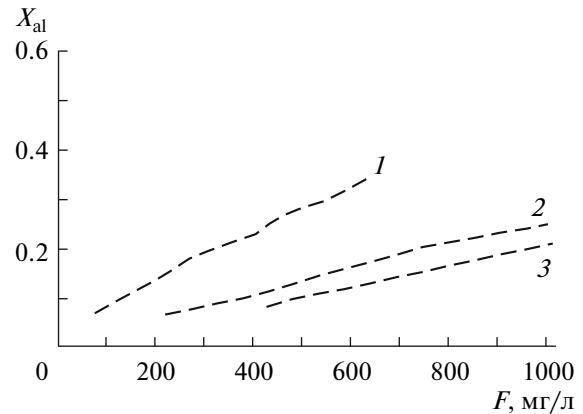


Рис. 1. Зависимость валовой фтористости водного флюида от концентрации минала CaAlFSiO_4 в твердом растворе сфена в равновесии сфен–плагиоклаз–рутил–кварц–флюид при 550°C и давлении 3500 бар. Каждая кривая рассчитана при постоянном содержании анортитовой молекулы (номер) в составе плагиоклаза: 1 – № 60, 2 – № 30, 3 – № 15.

резервуарах давало возможность получить в решении фиксированный состав плагиоклаза при различной фтористости флюида и равновесный с этим флюидом и плагиоклазом Al–F–сфен.

Термодинамическая система, рассчитываемая “Селектором-С”, состояла из 57 компонентов, слагающих возможные минералы, водный электролит и газовую фазу. В состав газовой фазы входило восемь компонентов: CO₂, CO, F₂, HF, H₂, CH₄, O₂, H₂O. Твердые фазы включали в себя флюорит, кальцит, полиморфы Al₂SiO₅, альбит, анортит, кварц, компоненты сфена – CaAlFSiO_4 и CaTiOSiO_4 , рутил, волластонит, цоизит, клиноцоизит, гроссуляр, парагонит, пренит, каолинит, графит. В состав водного раствора электролита входило 30 компонентов: нейтральные частицы – H₂O, SiO₂, O₂, NaOH, NaHSiO₃, NaF, CH₄, HF, H₂, HAlO₂, CaCO₃, CO₂, CO и ионы – Al(OH)⁺², Al⁺³, AlO⁺, AlO₂⁻, CO₃⁻², Ca(HCO₃)⁺, Ca⁺², CaF⁺, CaOH⁺, F⁻, HCO₃⁻, HF₂⁻, HSiO₃⁻, Na⁺, SiF₆⁻², OH⁻, H⁺.

Термодинамические свойства газовых компонентов и твердых фаз рассчитывали по базам данных [8–10]. Термодинамические свойства компонентов водного раствора учитывали по базе данных, встроенной в “Селектор-С” (a_Sprons.tdb). Активность ионов и нейтральных соединений в водном электролите рассчитывали по модифицированному уравнению Дебая–Хюккеля. Активность компонента CaAlFSiO_4 учитывали по ММ-модели [2], а анортита по модели Даркена [11]. Как показали расчеты, в состав жидкой фазы, равновесной с Al–F–сфеном, плагиоклазом и рутилом, входили в значимых концентрациях следующие соединения (в порядке убывания): CO₂, CH₄,

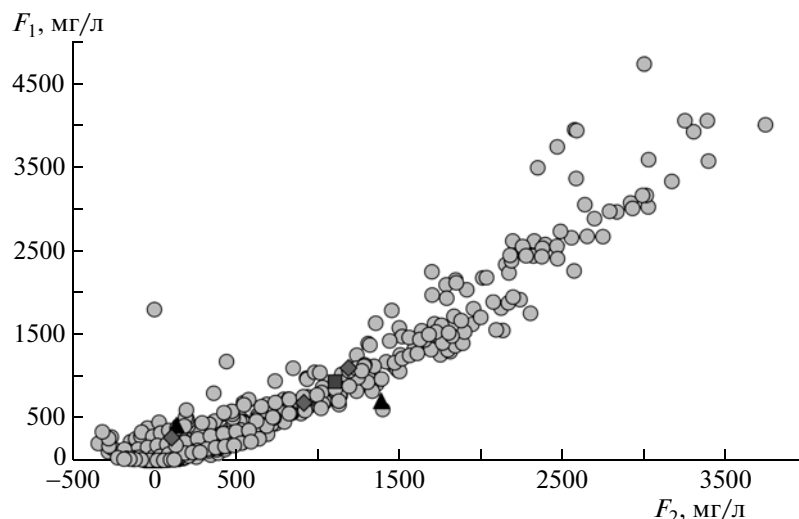


Рис. 2. Корреляция оценок фтористости флюида, рассчитанных по “Селектору-С” (F_1) и уравнению (6) (F_2). Треугольниками отмечены образцы месторождения Березитовое, ромбами – срединного хребта Камчатки, квадратом – порода из восточного домена ДССО (см. табл. 1).

CO , SiO_2 , HCO_3^- , H_2 , F^- , HF , HSiO_3^- , Na^+ , NaF , NaHSiO_3 , CaF^+ , AlO_2^- . В качестве показателя фтористости флюида была выбрана его валовая фтористость, представляющая собой сумму концентраций F^- , HF , NaF и CaF^+ в пересчете на фтор-ион.

На графике (рис. 1) хорошо видно закономерное возрастание концентрации CaAlFSiO_4 в твердом растворе сфена в равновесии с плагиоклазом постоянного состава, рутилом и кварцем в зависимости от валовой фтористости флюида. Величина рН фторсодержащего флюида до реакции его с компонентами второго резервуара составляла 2–2.5, а после реакции – 6.5–7. В решении фиксировались незначительные количества газовой фазы, состоящей главным образом из H_2O , CH_4 , H_2 , CO_2 и следов HF . По серии задач, сформированных и рассчитанных на “Селекторе-С” по вышеописанной методике, можно вывести уравнение, с помощью которого оценивается фтористость флюида в парагенезисе рутил–кварц–плагиоклаз–глинозем-фтористый сфен при данных P и T . Задачи рассчитывали в диапазоне температур 450–700°C и давления от 3 до 7 кбар. Состав плагиоклаза изменялся в пределах от 15 до 70% анортитовой молекулы, а мольная доля фтор-глиноземистого минала в сфене – в пределах от 0.1 до 0.4. Обработку полученных данных проводили с помощью регрессионного анализа методом наименьших квадратов на основе алгоритма Левенберга–Марквардта [12]. Всего было обработано

613 задач. Уравнение выглядит следующим образом:

$$F = X_{\text{al}} (-14306.5 - 69.2370N_{\text{an}} + 29.37417t + 20965.93X_{\text{al}} - 3.51030X_{\text{al}}P + 0.001855tP), \quad (6)$$

где F – фтористость флюида в миллиграммах на литр, N_{an} – номер плагиоклаза, P – давление (бар), t – температура (°C), X_{al} – мольная доля фтор-глиноземистого минала в сфене. Она вычисляется из кристаллохимической формулы сфена, рассчитанной по методике [1], и равна формульному количеству фтора, т.е. $X_{\text{al}} = F$ (ф.е. в кристаллохимической формуле). При этом сумма формульного количества алюминия и трехвалентного железа в кристаллохимической формуле сфена должна быть больше или равна формульному количеству фтора. Предложенный подход в определении мольной доли фтор-глиноземистого минала в сфене позволяет избежать ошибок, связанных с присутствием выюагантитового минала в сфене и возможным завышением количества фтора в сфене при микрозондовом анализе. Эффективность оценки точности уравнения (6) методом наименьших квадратов (квадрат отклонений исходных и расчетных значений) составляет 91%, коэффициент корреляции между расчетом по “Селектору-С” и уравнению – 96%. Корреляция между оценками фтористости флюида (F_1) по “Селектору-С” и (F_2) по уравнению (6) хорошо видна на рис. 2. Уравнение (6) применимо для интервала температур 500–700°C, при более низких температурах оно может давать отрицательные значения фтористости флюида. В табл. 1 в качестве примера приводятся оценки фтористости флюида в метаморфических породах Камчатки,

Таблица 1. Состав минералов, PT -параметры и валовая фтористость флюида в метасоматитах Березитового месторождения [7], метаморфических породах Камчатки [14] и восточного домена ДССО [13]

Образец	P , бар	T , °C	X_{al}	N_{an}	F_1 , мг/кг	F_2 , мг/кг
1374	Месторождение Березитовое 3500	480	0.42	90	424	136
1306	3500	500	0.32	30	716	1385
	Срединный хребет Камчатки	550	0.179	30	690	912
818-А	4000					
817-И	4000	550	0.146	89.8	276	106
820-Д	4000	550	0.193	16.3	1108	1185
	Восточный домен ДССО	650	0.075	15.6	945	1103
2132	10000					

Примечание. F_1 – расчет по “Селектору-С”, F_2 – расчет по уравнению (6).

метасоматитах Березитового месторождения и восточного домена Джугджуро-Становой складчатой области (ДССО), выполненные по “Селектору-С” и уравнению (6). Таким образом, минеральные парагенезисы, содержащие фтор-глиноземистый сфен, могут служить показателем величины фтористости водного и водно-углекислого флюида.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта № 09-П-СУ-08-003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oberti R., Smith D.C., Rossi G., Caucia F.* // *Europ. J. Miner.* 1991. V. 3. P. 777–792.
2. *Troitzsch U., Ellis D.J.* // *Contribs Mineral. and Petrol.* 2002. V. 142. № 5. P. 543–563.
3. *Franz G., Spear F.* // *Chem. Geol.* 1985. V. 50. № 1/3. P. 33–46.
4. *Sobolev N.V., Shatsky V.S.* // *Nature.* 1990. V. 343. P. 742–746.
5. *Enami M., Susuki K., Liou J.G., Bird D.K.* // *Europ. J. Miner.* 1993. V. 5. P. 219–231.
6. *Перевозникова Е.В., Мирошниченко Н.В.* // *Тихоокеан. геология.* 2009. Т. 28. № 3. С. 101–105.
7. *Вах А.С., Авченко О.В., Карабцов А.А., Степанов В.А.* // *ДАН.* 2009. Т. 428. № 3. С. 353–357.
8. *Berman R.G.* // *J. Petrology.* 1988. V. 29. P. 445–522.
9. *Robie R.A., Hemingway B.S.* *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures* // *US Geol. Surv. Bull.* 1995. V. 2131. 461 p.
10. *Holland T.J.B., Powell R.* // *J. Metamorph. Geol.* 1998. V. 16. № 3. P. 309–343.
11. *Holland T.J.B., Powell R.* // *Amer. Miner.* 1992. V. 77. P. 53–61.
12. *More J.J.* *The Levenberg–Marquardt Algorithm: Implementation and Theory* // *Lect. Notes Math.* 1977. V. 630. P. 105–116.
13. *Александров И.А.* *Метаморфические породы амфиболитовой фации Джугджуро-Становой складчатой области.* Владивосток: Дальнаука, 2010. 211 с.
14. *Тарарин И.А., Бадрединов З.Г., Чубаров В.М., Шарова О.И.* // *ДАН.* 2011. Т. 438. № 6. С. 809–812.