

УДК 550.4:548.3:551.251

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МИНЕРАЛОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССОВ АЛЛОХИМИЧЕСКОГО МЕТАМОРФИЗМА

© 2004 г. Е. В. Рахов

Представлено академиком Н.П. Юшкиным 08.04.2004 г.

Поступило 19.04.2004 г.

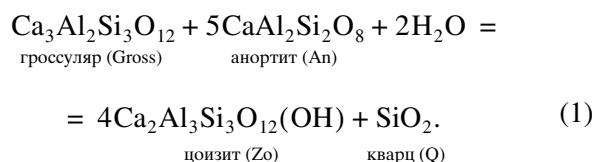
Понятие “энергия атомизации” [11] до недавнего времени применялось в основном для объяснения физических свойств минералов [3]. Появление термина “удельная энергия атомизации” открыло широкие возможности для установления взаимосвязи между энергетическими характеристиками породообразующих минералов и спецификой минералообразующих процессов, позволило объяснить закономерности строения гипергенных образований, обосновать последовательность смены парагенезисов при некоторых рудообразующих процессах, разрешить проблему энергетического смысла “вилки” Боуэна [4, 7, 8, 12].

Однако такая существенная область геологических процессов, как метаморфизм, в плане энергетического состояния породообразующих минералов до настоящего времени практически не изучалась. В настоящей работе представлен анализ характерных для силикатных пород метаморфических реакций с применением таких энергетических характеристик, как удельная массовая энергия атомизации минерала либо ассоциации (E_m , кДж/г) и ее катион-кислородные составляющие (e_m). Цель анализа – выявление закономерностей динамики энергетического состояния минералов в эволюционирующих силикатных системах, установление энергетической направленности метаморфических процессов и зависимости поведения петрогенных элементов от этих факторов. Основным результатом работы, заключающий в себе научную новизну, – вывод о ведущей роли кремнезема в перераспределении химических элементов при аллохимическом метаморфизме.

Термодинамические константы для расчетов заимствованы из работы [2], вычисления энергетических характеристик минералов и ассоциаций проведены по методикам расчета энергии атоми-

зации ($E_{ат}$), E_m и вкладов связевых составляющих в $E_{ат}$ [3, 4].

Рассмотрим одну из распространенных метаморфических реакций, расчет энергетических параметров которой приведен в табл. 1,



Реакция (1) эндотермична: значения потенциала Гиббса меняются с положительных на отрицательные при снижении температуры. Расчет показывает, что в направлении от реагентов к продуктам происходит увеличение E_m твердых фаз и рост вклада кремнезема в эту величину, в то время как значения e_m катион-кислородных составляющих минералов испытывают обратные изменения. Возрастание E_m при протекании реакции на фоне понижающейся температуры соответствует закону сохранения энергии: горная порода, остывая, накапливает энергию, что в данном случае выражается в повышении количества высокоэнергетических связей в единице массы вещества.

Анализ многочисленных “силикатных” реакций показал, что направление изменения $e_m(\text{SiO}_2)$ всегда соответствует общему энергетическому эффекту реакции. Что касается остальных катион-кислородных соединений, то в их поведении такой тенденции не прослеживается, за исключением того обстоятельства, что изменение их вклада обычно направлено в обратную сторону относительно $e_m(\text{SiO}_2)$ и E_m , хотя присутствие более чем одного крупного катиона может усложнить картину.

Катион-кислородная составляющая силикатных систем действует при метаморфических превращениях как энергетический противовес кремнекислородной основе силикатов, оказываясь при этом в подчиненном положении. Стремление катионов к увеличению энергетического вклада при прогрессивных преобразованиях минеральных па-

Институт геологии и геохимии
им. А.Н. Заварицкого
Уральского отделения Российской Академии наук,
Екатеринбург

Таблица 1. Расчет энергетических параметров реакции (1)

Параметр, кДж/г	Gross	An	Zo	Q	Реагенты (Gross + 5An)	Продукты (4Zo + Q)
$e_m(\text{CaO})$	7.66	4.14	4.98	0	4.73	3.98
$e_m(\text{Al}_2\text{O}_3)$	7.24	11.21	10.33	0	10.55	8.26
$e_m(\text{SiO}_2)$	12.18	13.35	12.55	31.25	13.16	16.29
$e_m(\text{H}_2\text{O})$	0	0	0.88	0	0	0.70
E_m	27.08	28.70	28.74	31.25	28.43	29.24

рагенезисов выражается в насыщении ими кристаллических структур с повышением температуры.

Выявленная специфика поведения кремнезема свидетельствует о существовании энергетического приоритета этого соединения при метаморфизме силикатных пород. Поведение каждого катиона в ходе преобразований определяется, прежде всего, "предпочтениями" силикатного аниона, находясь при этом во второстепенной зависимости от индивидуальных свойств химического элемента.

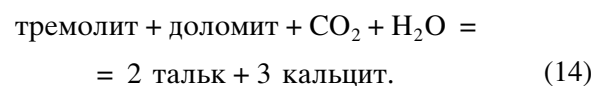
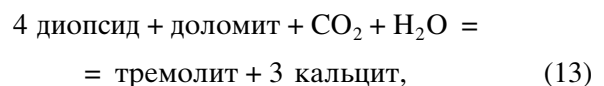
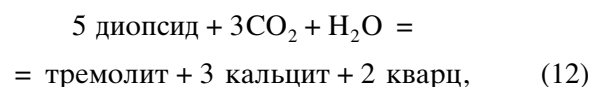
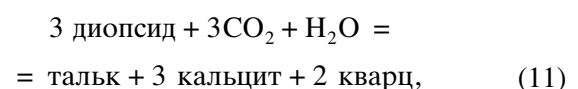
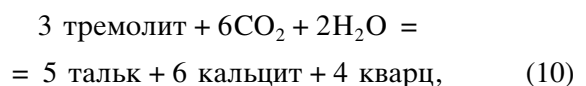
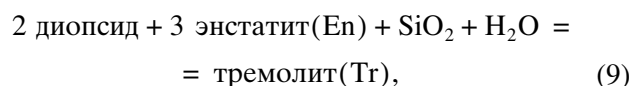
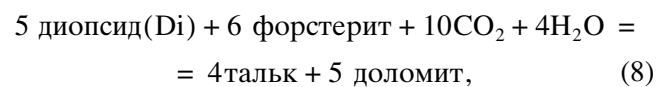
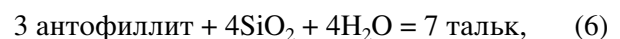
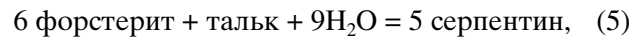
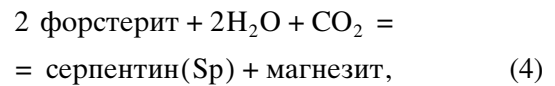
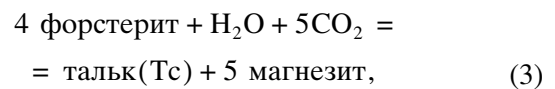
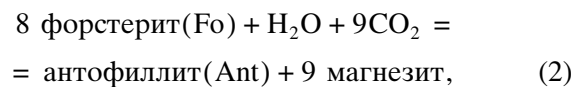
Сделанный вывод позволяет по-новому взглянуть на известные факты, такие, как насыщенность катионами минеральных парагенезисов высоких ступеней метаморфизма, высокую степень конденсации структур силикатов, слагающих низкотемпературные метасоматиты, явление полимеризации силикатного аниона [1, 10].

Энергетический анализ множества реакций показывает, что приоритет кремнезема имеет место в равновесиях, существующих при самых разных температурах. Поэтому следует ожидать проявления этого свойства и на уровне метаморфических фаций. Важнейшим результатом реализации энергетического приоритета SiO_2 являются изменения количественных соотношений кремнезема и катион-кислородных соединений в силикатных породах в ходе их метаморфических преобразований. Наиболее вероятные механизмы этого изменения – выделение SiO_2 и вынос его во флюиде при прогрессивных реакциях, реакции карбонатизации–декарбонатизации и, наконец, реакции с вытеснением или поглощением катионов.

Специфика поведения кремнезема и катион-кислородных составляющих силикатов показана на рис. 1. Из этих схем следует также, что приоритет SiO_2 реализуется в увеличении кремнекислотности силикатов и их ассоциаций при регрессивных преобразованиях и оказывает влияние на катионный обмен между силикатными и карбонатными фазами. В системах, содержащих углекислоту, реакции на фоне понижающейся температуры протекают с вытеснением катионов из структур силикатов.

Схемы на рис. 1 построены по результатам расчета представленных ниже реакций, характеризующих метаморфические преобразования ультраос-

новных пород (реакции 2–7) и кальциево-магнезиальных силикатных пород, например ретроградные изменения родингитовых парагенезисов, развитых по ультраосновным породам (реакции 8–14).



Установленный характер поведения кремнезема и его взаимоотношений с катионами при метаморфизме силикатных пород указывает на то, что именно рассмотренными свойствами данного соединения может быть обусловлен аллохимический

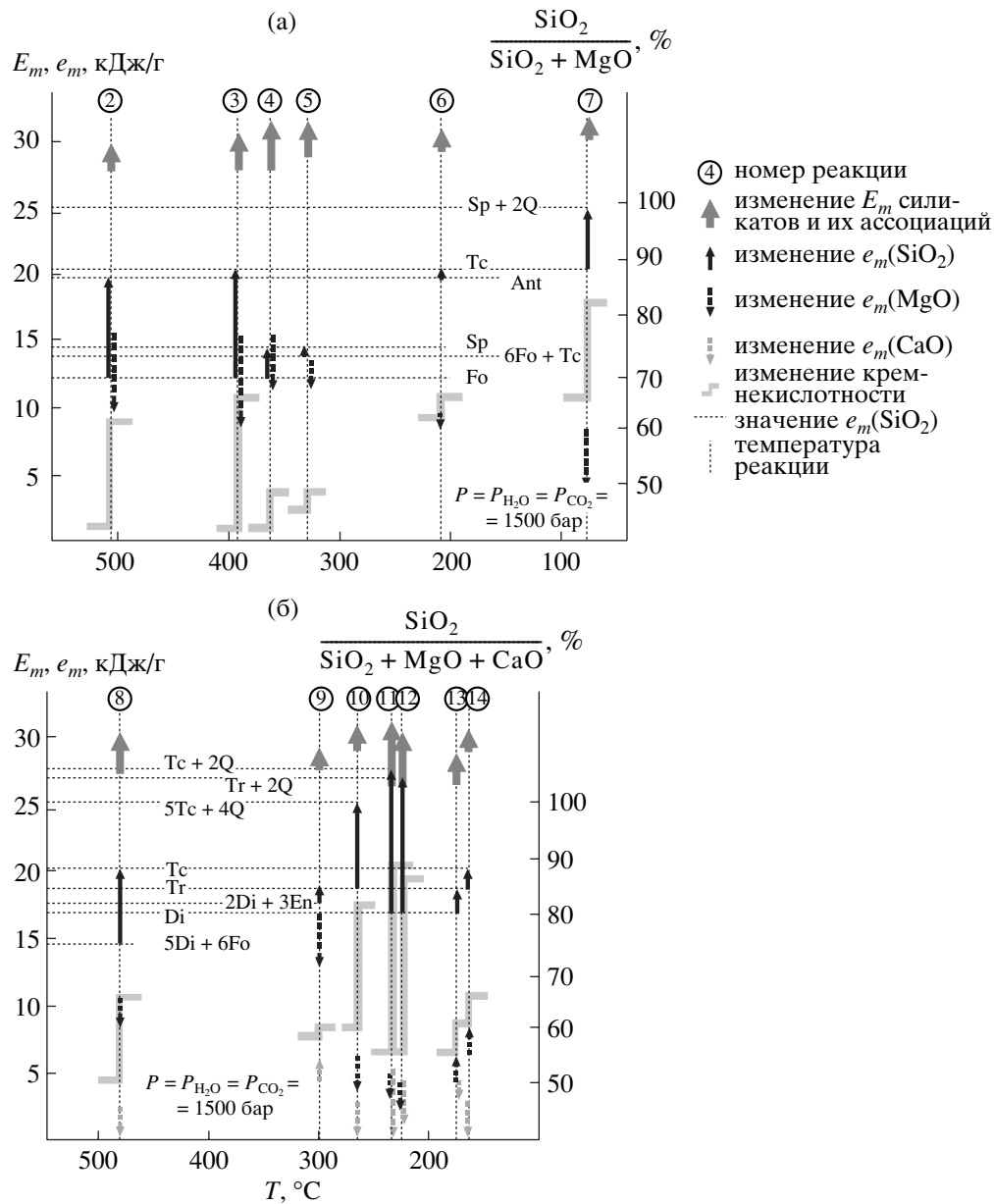


Рис. 1. Эндотермические превращения силикатов в системах $MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$ (а) и $CaO-MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$ (б) с сопутствующими изменениями энергетических параметров и кремнекислотности.

характер некоторых явлений метаморфизма. К подобным явлениям следует отнести формирование различных минеральных парагенезисов месторождений талька [6], метаморфические изменения ультраосновных пород, гранитизацию пироксен-плагноклазовых сланцев и диафторез эклогитовых ассоциаций [9], т.е. процессы, сопровождающиеся привносом кремнекислоты и существенным снижением концентрации основных металлов. Обратные изменения происходят при образовании высокотемпературных эклогитов, сопровождающемся снижением общей кремнекислотности пород и привносом таких элементов, как магний, железо, титан [9].

Таким образом, вещество литосферы, представляющее собой сплошную кремнекислородную матрицу, будучи вовлеченным в метаморфический процесс, проявляет свойство, близкое по своей сути к эффекту губки: при регрессивном минералообразовании силикатный анион, следуя установленному энергетическому принципу, уплотняется, вызывает усадку структур силикатов и вынуждает катионы менять свое положение (смена координации или удаление из соединения), тогда как повышение температуры провоцирует разуплотнение системы Si-O-связей, что дает возможность катионам занять предоставляемые матрицей положения в кристаллических решетках (рис. 2). Этот эффект

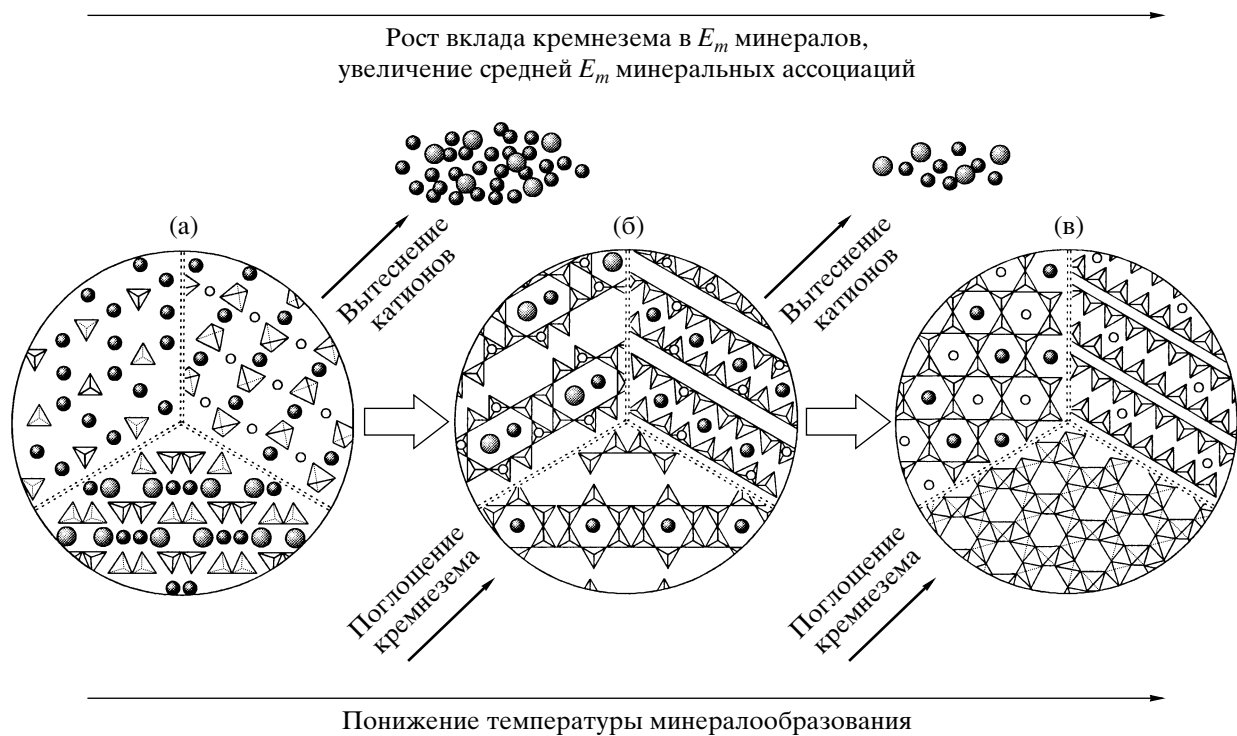


Рис. 2. Схематическое изображение эффекта губки в силикатных породах с характерными ассоциациями кристаллических структур минералов высокотемпературных (а), среднетемпературных (б) и низкотемпературных (в) метаморфических фаций.

в какой-то мере может быть сопоставлен с явлением кристаллохимического фракционирования, которое ранее [5] объяснялось лишь свойствами мигрирующих химических элементов и химическими параметрами среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 04–05–64679) и НШ-85.2003.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
2. Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука, 1984. 185 с.
3. Зуев В.В. Конституция и свойства минералов. Л.: Наука, 1990. 279 с.
4. Зуев В.В. Энергоплотность, свойства минералов и энергетическое строение Земли. СПб.: Наука, 1995. 128 с.
5. Кейльман Г.А. Мигматитовые комплексы подвижных поясов. М.: Недра, 1974. 200 с.
6. Коренбаум С.А. Минеральные парагенезисы тальковых месторождений. М.: Наука, 1967. 279 с.
7. Мамыров Э.М. Дифференциация наиболее распространенных веществ литосферы по удельной энергии атомизации. Фрунзе: Илим, 1989. 163 с.
8. Мамыров Э.М. Удельная энергия атомизации и физические свойства минералов и горных пород. Бишкек: Илим, 1991. 236 с.
9. Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических пород. М.: Наука, 1965. 328 с.
10. Рахов Е.В. // Литосфера. 2003. № 4. С. 32–42.
11. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
12. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.