

Д. С. КОРЖИНСКИЙ

ТЕОРИЯ
МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ
ЗОНАЛЬНОСТИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

В. Намечен, 1969, МГУ.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Д. С. КОРЖИНСКИЙ

ТЕОРИЯ
МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ
ЗОНАЛЬНОСТИ

3376

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1969



Теория метасоматической зональности. Д. С. Коржинский. Изд-во «Наука», 1969. Илл. 43, библи. 54 назв.

В книге академика Д. С. Коржинского выводятся системы дифференциальных уравнений для инфильтрационной и диффузионной метасоматической зональности и отсюда выводятся главные их особенности. Рассмотрены признаки-отличия между инфильтрационными и диффузионными образованиями. Систематически разобраны различные случаи инфильтрационного и диффузионного метасоматоза, включая теорию биметасоматоза. Кроме метасоматоза, при отсутствии температурного градиента рассматривается инфильтрационный метасоматоз при падении температуры вдоль потока растворов, в частности рассматривается математическая модель потока с волной кислотных компонентов. Для диффузионного метасоматоза произведены математические подсчеты, показывающие, что температурные градиенты в зонах диффузии вещества не могут быть существенными. Изложение теоретических вопросов сопровождается ссылками на геологические примеры и делается заключение о геологическом значении рассмотренных теорий.

Ответственный редактор

доктор геол.-мин. наук В. А. Ж А Р И К О В

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a, b, \dots, i, k — обозначение химических компонентов минералов и раствора, кроме H_2O , а также обозначение мольных содержаний их в минералах единицы объема породы
- n_a, \dots, n_i, n_k — мольные количества компонентов
- i^s — суммарное содержание компонента в минералах и поровом растворе единицы объема породы
- C_a, \dots, C_i, C_k — концентрация компонентов в растворе
- p, p_M, p_J — давление, давление на минерал, давление на раствор
- C_M, C_M^n — концентрация минерала в растворе, концентрация насыщения при $p_M = p_J$
- A, B, A_2F — минералы, сложенные соответственно компонентами $a, b, 2a + f$
- J — раствор, выполняющий пустоты породы (за исключением микропор)
- T — температура
- t — время
- P — пористость породы
- V — объем породы
- v — объем просочившегося раствора
- x — расстояние вдоль потока

u — скорость продвижения фронтов инфильтрационного замещения ($u = x/v$)

Π — степень пересыщения раствора при избытке давления на минерал ($\Pi = C_M/C_M^n$)

K_M, K_M^n — произведение растворимости минерала, тоже при $\rho_M = \rho_{ж}$

$w = x/V\bar{t}$ — приведенная скорость диффузионного замещения

r — расстояние от центра кривизны при радиальной диффузии

D_i — коэффициент диффузии компонента i

φ_i — коэффициент фильтрационного эффекта

ρ_M — мольная плотность минерала

ВВЕДЕНИЕ

В метасоматических горных породах часто видна более или менее правильная зональность с чередованием зон разного минерального состава. Часто границы между этими зонами бывают резкими. Резкость границ зон до недавнего времени было принято рассматривать как доказательство прерывности, пульсации метасоматического процесса. Каждая зона рассматривалась как результат воздействия новой порции гидротермальных растворов. Между тем правильная последовательность метасоматических зон во многих случаях определенно указывает на одновременность разрастания зон в течение одного метасоматического процесса. В этом отношении на меня большое впечатление произвело проявление диффузионной метасоматической зональности в флогопитовых и лазуритовых месторождениях Восточной Сибири (1937, 1947а). С другой стороны, принцип дифференциальной подвижности компонентов (Коржинский, 1936, 1950), столь ярко проявляющийся при метаморфических и метасоматических процессах, вызвал необходимость разработать кинетическую модель процесса, объясняющую условия проявления дифференциальной подвижности. В связи с этим мною стали разрабатываться вопросы теории фильтрационного эффекта (1947б) и инфильтрационной метасоматической зональности (1951—1953). В разное время мною рассматривались вопросы теории биметасоматоза (1947а, 1948), диффузионной околотрещинной зональности (1946), метасоматоза при наличии температурного градиента (1953б), метасоматоза при прохождении послемагматической волны кислотности (1966). Интересно, что в течение ряда лет представления о резких фронтах метасоматического замещения встречали решительные возражения со стороны геологов, убежденных, что метасоматоз может совершаться лишь путем постепенного изменения минерального состава породы. Полное замещение минералов на резком фронте многим казалось логической нелепостью.

Из зарубежных работ по метасоматической зональности следует отметить статьи Сейлс и Мейер (Sales, Meyer, 1950) и Томсона (Tompson, 1959), посвященные образованию диффузионной метасоматической зональности.

В данной работе ставится ограниченная задача — систематизировать и дополнить начатые мною ранее исследования по теории метасоматической зональности, другими словами — рассмотреть теоретические модели («механизм») различных случаев метасоматической зональности. Несомненно, что теперь многие петрологи при изучении метасоматических процессов будут пытаться разобраться в кинетической стороне изучаемого ими метасоматического процесса, и даваемый здесь анализ простейших случаев метасоматической зональности может оказаться полезным. На ряде важных геологических проблем метасоматизма, затронутых мною ранее (см., например, 1955), мы в данной работе останавливаться не сможем.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

1. Виды метасоматических процессов и их термодинамические параметры

Метасоматическими называются процессы изменения химического состава породы, совершающиеся посредством замещения одних минералов другими. Замещение совершается обычно при участии поровых растворов, которые растворяют одни минералы и немедленно отлагают другие, так что в течение замещения порода в целом сохраняет твердое состояние.

Следует различать два крайних случая метасоматоза: диффузионный и инфильтрационный. При чисто диффузионном метасоматозе перенос вещества совершается посредством диффузии через застойные поровые растворы. Диффузия через кристаллические решетки минералов или вдоль поверхностных слоев кристаллических зерен тоже может принимать участие, но, как показывают геологические данные, только в микроскопических масштабах. Действительно, существенные проявления диффузионного метасоматоза, распространяющиеся на расстояния нескольких метров, проявляются только локально, в зонах циркуляции растворов. Несравненно более действенны инфильтрационно-метасоматические процессы, в которых компоненты переносятся течением водных растворов, просачивавшихся через поры горных пород. Инфильтрационно-метасоматические процессы могут захватывать многокилометровые толщи горных пород.

В природе инфильтрационные процессы всегда сочетаются с диффузионными. Растворы просачиваются вдоль стыков зерен или обтекают отдельные более плотные участки породы, тогда как замещение этих отдельных зерен или участков породы происходит в результате диффузии компонентов. Вследствие диффузии должны смягчаться те резкие фронты замещения, которые создаются инфильтрационным потоком растворов. Однако прежде всего необходимо развитие теории крайних случаев чисто инфильтрационного и чисто диффузионного процессов, на основе чего анализ различных случаев их сочетания не представит затруднений.

Из случаев сочетания инфильтрационного и диффузионного процессов особенно интересны два. При околотрещинном (околожильном) метасоматизме растворы просачиваются по трещине или трещинной зоне, вдоль которой развиваются инфильтрационно-метасоматические явления, тогда как взаимодействие просачивающегося раствора с боковыми породами происходит посредством диффузии компонентов через застойные поровые растворы. При биметасоматозе осуществляется диффузионное взаимодействие компонентов двух соприкасающихся способных реагировать между собой пород. Диффузия компонентов происходит через поровые растворы, которые, как правило, находятся в движении, просачиваясь обычно вдоль контакта. Вследствие циркуляции поровых растворов осуществляется привнос и вынос более подвижных компонентов. Если инфильтрация растворов направлена поперек контакта реагирующих пород, то эффект диффузии перекрывается действием более быстрого инфильтрационного переноса компонентов и биметасоматоз (существенно диффузионный процесс) переходит в контактово-реакционный инфильтрационный метасоматоз.

Растворение породы с образованием пустот и (в других случаях) выполнение пустот минералами уже не относятся к собственно метасоматическим процессам, но они часто сопровождают метасоматоз и в дальнейшем будут приняты во внимание.

Любой метасоматический процесс в целом необратим, неравновесен. Однако это не исключает соблюдения некоторых равновесных соотношений. Если фильтрация растворов или диффузия компонентов совершаются достаточно медленно сравнительно со скоростью установления равновесия между поровым раствором и соприкасающимися с ним зернами минералов, то в метасоматической системе, в целом неравновесной, может установиться «локальное равновесие» в каждом отдельно взятом малом участке. При диффузионном метасоматозе приближение к локальному равновесию имеет место в каждом участке. При инфильтрационном метасоматозе необратимые реакции совершаются на резких фронтах замещения, тогда как между ними раствор находится в равновесии с минералами породы. В этом случае можно говорить о «мозаичном» равновесии как частном случае локального равновесия. В основу развиваемой далее теории метасоматической зональности положено допущение локального равновесия. Поскольку в природных метасоматических образованиях с значительным приближением осуществляются теоретически выведенные закономерности строения метасоматических колонок, тем самым доказывается приближение к локальному равновесию в этих природных процессах. В особенности это доказывается образованием резких фронтов замещения, хотя иногда эта резкость частично затушевывается влиянием различной величины зерен (роль поверхностной энергии) и неравномерной пористостью.

При термодинамическом равновесии только ограниченное число параметров системы может иметь независимую величину, остальные

являются их функциями. В наиболее простых системах наименьшее число независимых параметров, определяющих равновесное состояние системы («факторов равновесия системы»), превышает на два число ее компонентов. Если давление на одну из фаз (в нашем случае — на поровый раствор $p_{\text{Ж}}$) отличается от давления на остальные фазы (на минералы $p_{\text{М}}$), то число факторов равновесия увеличивается на единицу.

Различные в отношении набора факторов равновесия случаи метасоматоза могут быть сведены в таблицу:

	Диффузионный метасоматоз		Инфильтрационный метасоматоз
$p_{\text{М}} > p_{\text{Ж}}$	I — 1a $T, V, V_{\text{Ж}}$	} n_a, \dots, n_e	I — 1b $T, V, V_{\text{Ж}}$
	I — 2a $T, p_{\text{М}}, V_{\text{Ж}}$		I — 2b $T, p_{\text{М}}, V_{\text{Ж}}$
$p_{\text{М}} = p_{\text{Ж}}$	II — 1a ₂ T, V	} $\mu_f, \dots, \mu_k, \mu_{\text{H}_2\text{O}}$	II — 1b T, V
	II — 2a ₂ $T, V_{\text{Ж}}$		II — 2b $T, V_{\text{Ж}}$
			} $C_f, \dots, C_k, p_{\text{Ж}}$

При любом метасоматозе в число факторов равновесного состояния входят количества инертных компонентов n_a, \dots, n_e . В отношении вполне подвижных компонентов $f, \dots, k, \text{H}_2\text{O}$ условия диффузионного и инфильтрационного метасоматоза отличны. Диффузия приводит к выравниванию химических потенциалов $\mu_f, \dots, \mu_k, \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ подвижных компонентов, которые и являются, следовательно, факторами равновесия при диффузионном метасоматозе. При инфильтрации же фактором равновесия является концентрация C_f, \dots, C_k компонентов в растворе, внедрившемся в данную породу.

Для растворителя (воды) при инфильтрационном процессе можно взять либо ее химический потенциал, либо, что удобнее, общее давление раствора $p_{\text{Ж}}$ (поскольку при данной концентрации раствора параметры $T, V_{\text{Ж}}, p_{\text{Ж}}$ вполне определяют и $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$).

При всех метасоматических процессах фактором равновесия является температура T окружающей среды.

В отношении давления и объема выделяются несколько типов метасоматоза. Обычно метасоматоз происходит без изменения объема породы, на что указывает сохранение реликтов структуры породы и форм в псевдоморфозах (правило Линдгрена — сохранение объема породы при метасоматозе). В этом случае объем породы V становится фактором равновесия. При этом давление на минералы $p_{\text{М}}$ может превышать давление на поровый раствор $p_{\text{Ж}}$. Это возможно, конечно, лишь в том случае, если минералы выполняют почти весь объем V породы, оставляя для порового раствора лишь субмикроскопические поры, объем которых мы обозначим $V_{\text{Ж}}$ (случай I—1a для диффузионного метасоматоза, случай I—1b — для инфильтра-

ционного, см. таблицу). Если же в породе имеются более значительные пустоты, то давления на минералы и поровый раствор сравниваются, число факторов равновесия уменьшается на единицу (так как $V_{ж}$ определяется теперь степенью выполнения объема V породы минералами), и мы переходим к случаям II—1а и II—1б.

В других случаях метасоматоза объем породы может изменяться, тогда как независимым фактором является давление. Давление на минералы зависит от нагрузки вышележащих пород (литостатическое давление), а иногда от условий тектонического сжатия (стресс) и может превышать давление поровых растворов (гидростатическое давление), занимающих лишь субмикроскопические поры пород. В этом случае (I—2а или I—2б) в число факторов равновесия входят T , p_m , $V_{ж}$ и $p_{ж}$ или вместо последнего n_{H_2O} . Если же давления на минералы и жидкость сравниваются, то один из них из числа факторов выпадает (случаи II—2а и II—2б, см. таблицу).

Поскольку объем субмикроскопических пор $V_{ж}$ не влияет на интересующие нас минеральные равновесия, мы этим фактором состояния большей частью будем пренебрегать.

Параметры n_a, \dots, n_e выше обозначают содержания компонентов и в минералах, и в поровом растворе данного объема породы. При дальнейшем изложении нам будут более полезны молярные содержания компонентов в минералах единицы объема породы, что мы будем обозначать просто как a, \dots, k . В некоторых случаях мы будем обозначать содержание компонента как в минералах, так и в поровом растворе единицы объема породы i^s . Очевидно, что $i^s = i + PC_i = n_i/V_{общ}$, где P — пористость породы. В большинстве случаев при метасоматозе пористость породы невелика, так что произведением PC_i можно будет пренебрегать, отождествляя i и i^s , и только в специальных случаях необходимо будет учитывать различие этих двух параметров.

Фактором равновесия является также поверхностная энергия кристаллов, которая быстро уменьшается с увеличением размеров кристаллических зерен. Перекристаллизация с растворением более мелких, менее совершенных или более деформированных зерен с ростом за их счет более крупных и более совершенных кристаллов сопровождается освобождением энергии и потому идет самопроизвольно. Соответственно более мелкие зерна обладают большей растворимостью, чем более крупные. Правда, в настоящее время принято думать, что это различие растворимости может служить причиной перекристаллизации только при крайне малой, микроскопической величине зерна. Однако петрологические наблюдения показывают, что перекристаллизация часто приводит к образованию весьма грубозернистых пород, с кристаллами в несколько сантиметров, и трудно объяснить это явление какой-либо другой причиной. Возможно лишь, что здесь, кроме поверхностной энергии, имеет значение меньшее содержание примесей и дефектов в новообразованных кристаллах.

Весьма интересно явление «роста крупных кристаллов на фронте их растворения» (Коржинский, 1950, 1955). На фронте растворения мелких зерен минерала иногда наблюдается рост отдельных более крупных кристаллов того же минерала как менее растворимых, причем и эти крупные кристаллы обнаруживают признаки растворения. Некоторые друзы кристаллов, по-видимому, возникают таким образом. Образование отдельных более крупных зерен замещающих минералов на фронте их общего растворения нарушает резкость фронтов замещения при метасоматизме.

2. Кристаллизационное давление минералов

Возьмем систему с факторами равновесия: $T, V, \mu_a, \dots, \mu_k, \mu_{H_2O}$, т. е. систему, в которой единственным экстенсивным фактором равновесия является объем, тогда как величины химических потенциалов всех компонентов задаются внешними условиями. Согласно правилу фаз, в такой системе при произвольных внешних условиях будет устойчива только одна фаза. Термодинамический потенциал (свободная энергия) F_0 системы и ее полный дифференциал будут иметь вид (Коржинский, 1950, 1957а):

$$F_0 = -pV, \quad (1)$$

$$dF_0 = -SdT - pdV - \sum_a^k n_i d\mu_i - n_{H_2O} d\mu_{H_2O}. \quad (2)$$

Равновесное состояние характеризуется минимальной величиной свободной энергии, а следовательно, при постоянном объеме и максимальным давлением. Устойчива будет та фаза, которая при данных внешних условиях (т. е. при данных T и химических потенциалах компонентов) способна развивать наибольшее давление на стенки данного объема или, другими словами, способна противостоять наибольшему давлению. Это может быть либо раствор, жидкий или газообразный, либо какой-либо минерал. В последнем случае давление, развиваемое минералом (или испытываемое минералом), находящимся в равновесии с данным раствором, называется кристаллизационным давлением минерала.

При постоянной температуре дифференциал давления для рассматриваемой системы выразится так:

$$dp = \sum_a^k \frac{\partial p}{\partial \mu_i} d\mu_i + \frac{\partial p}{\partial \mu_{H_2O}} d\mu_{H_2O}. \quad (3)$$

Перекрестное дифференцирование коэффициентов уравнения (2) дает возможность произвести замену частных производных:

$$\frac{\partial p}{\partial \mu_i} = \frac{\partial n_i}{\partial V} = i \rho^s \quad (i = a, \dots, k, H_2O),$$

где i^s — содержание компонента i в единице объема. Подставляя эти соотношения в (3), получаем:

$$dp = \sum_a^k i^s d\mu_i \quad (i = a, \dots, k, \text{H}_2\text{O}). \quad (4)$$

Если весь объем выполнен жидким водным раствором, то p представляет давление жидкости $p_{\text{ж}}$. Поскольку содержание воды в этом случае превышает содержание других компонентов, давление $p_{\text{ж}}$ больше всего зависит от $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$. Обратно, $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ зависит от давления на раствор. В дальнейшем мы будем принимать в качестве фактора равновесия $p_{\text{ж}}$, а $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ рассматривать как параметр, зависящий и от давления на раствор, и от химических потенциалов растворенных компонентов.

Пусть данный объем выполнен одним минералом и в его порах находится раствор. Повышение химических потенциалов компонентов минерала в растворе вызывает повышение его кристаллизационного давления. Если это давление минерала p_M сравнялось с давлением раствора $p_{\text{ж}}$, то соответствующую концентрацию C_M минерала в растворе мы обозначим как концентрацию насыщения $C_M^{\text{н}}$. Если давление на минерал превышает давление на поровый раствор, то раствор является пересыщенным ($C_M > C_M^{\text{н}}$) в том смысле, что при наличии пустот он должен осаждать данный минерал.

Пренебрегая незначительной сжимаемостью минералов, мы можем в этом случае интегрировать уравнение (4) и получить:

$$p_M - p_{\text{ж}} = \sum_a^k i \mu_i - \sum_a^k i \mu_i^{\text{н}}, \quad (5)$$

где $\mu_i^{\text{н}}$ — величина химического потенциала компонента i минерала, находящегося под давлением порового раствора, а μ_i — то же, для минерала, находящегося под избыточным давлением $p_M > p_{\text{ж}}$.

Химические потенциалы компонентов μ_i могут быть заменены их активностями γ_i по формуле:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i,$$

где μ_i^0 — величина μ_i при данной температуре и активности, принимаемой за единицу. Подставляя в (5), получим:

$$p_M - p_{\text{ж}} = RT \sum_a^k i \ln \frac{\gamma_i}{\gamma_i^{\text{н}}} = RT \rho_M \ln \frac{K_M}{K_M^{\text{н}}}, \quad (6)$$

где $\gamma_i^{\text{н}}$ — активность компонента i минерала, находящегося под давлением раствора $p_{\text{ж}}$; ρ_M — мольная плотность минерала, т. е. содержание единичных мольных количеств минерала в единице его объема; K_M — произведение растворимости минерала, составленное

для одного моля минерала:

$$K_M = \gamma_a^a, \gamma_b^b, \dots, \gamma_k^k, \quad (7)$$

причем K_M^H — при давлении на минерал, равном давлению на раствор, а K_M — при избытке давления на минерал.

Если минерал можно рассматривать как однокомпонентный, то (6) дает:

$$p_M - p_{Ж} = RT \rho_M \ln \frac{\gamma_M}{\gamma_M^H}. \quad (8)$$

В формулах (6) и (8) выбор единичного мольного количества минерала может быть произвольным, так как изменение мольной плотности, вызываемое изменением единичного мольного количества, компенсируется изменением произведения растворимости. Действительно, если мы укрупним единичное количество компонента i в h раз, то

$$h\mu_i = \mu_{hi} = h\mu_i^0 + RT \ln \gamma_i^h = \mu_{hi}^0 + RT \ln \gamma_{hi},$$

откуда

$$\gamma_{hi} = \gamma_i^h, \quad K_{hM} = K_M^h, \quad \gamma_{hM} = \gamma_M^h, \quad \rho_{hM} = \frac{1}{h} \rho_M. \quad (9)$$

Следовательно,

$$p_M - p_{Ж} = RT \rho_{hM} \ln \frac{\gamma_{hM}}{\gamma_{hM}^H} = \frac{RT}{h} \rho_M \ln \left(\frac{\gamma_M}{\gamma_M^H} \right)^h = RT \rho_M \ln \frac{\gamma_M}{\gamma_M^H}. \quad (10)$$

Если можно допустить, что раствор приближается к идеальному и что концентрации компонентов в нем пропорциональны их активностям, то, заменяя в (8) активности концентрациями, получим:

$$p_M - p_{Ж} = RT \rho_M \ln \frac{C_M}{C_M^H} = RT \rho_M \ln \Pi, \quad (11a)$$

$$dp_M = RT \rho_M d \ln C_M; \quad (11b)$$

отношение концентраций представляет степень пересыщения Π раствора. Однако такая замена возможна лишь при вполне определенном выборе единичного мольного количества минерала, соответствующем действительному рассеянию минерала в растворе. Действительно, при изменении единичного мольного количества пропорциональность концентрации и активности нарушается, так как $C_{hM} = (1/h) C_M$, тогда как $\gamma_{hM} = \gamma_M^h$ [см. (9)].

Таким образом, кристаллизационное давление зависит от степени пересыщения раствора и, наоборот, степень пересыщения зависит от величины избыточного давления на минерал. При данной

величине активности молекулы минерала в растворе кристаллизационное давление тем больше, чем больше его мольная плотность (при этом надо помнить зависимость как активности, так и мольной плотности от выбора единичного мольного количества).

3. Фильтрационный эффект

При исследовании природных метасоматических процессов эмпирически устанавливается «дифференциальная подвижность» компонентов, т. е. весьма различная скорость их перемещения. Так, например, при метаморфизме выравнивание активности калия и натрия при инфильтрационно-метасоматических процессах распространяется на километровые толщи, тогда как перемещение при этом таких компонентов, как железо, а особенно алюминия и титана, крайне ограничено. Отсюда появилось предположение о роли фильтрационного эффекта, т. е. о различной скорости фильтрации разных компонентов при просачивании сложных водных растворов через систему пор горных пород (Коржинский, 1942). На основании изучения структур некоторых рудных месторождений была развита гипотеза, согласно которой главным фактором осаждения рудных минералов является вступление восходящих гидротермальных растворов в более плотные породы в силу «гипофильтрации» (Mаскау, 1946).

Экспериментально существование фильтрационного эффекта было установлено прежде всего при фильтрации растворов неорганических солей через коллодиевые фильтры (Эршлер, 1934; Наскег, 1941 и др.). Эршлер дал основную формулу фильтрационного эффекта:

$$dn_i = \varphi_i C_i dv, \quad (12)$$

где n_i — мольное количество компонента i , просочившегося вместе с объемом dv раствора через сечение фильтра; C_i — концентрация i в растворе; φ_i — коэффициент фильтрационного эффекта, который может изменяться от нуля (вещество полностью задерживается фильтром) до единицы (вещество совершенно не задерживается фильтром). Из этой формулы следует, как увидим ниже, что коэффициент φ_i равен отношению средней скорости перемещения растворенного компонента i к скорости течения раствора.

В связи с проблемами геологии теоретическому и экспериментальному исследованию фильтрационного эффекта был посвящен ряд работ советских авторов (Коржинский, 1947; Овчинников, Шур, 1953, 1956; Овчинников, 1956; Жариков, Дюжикова, Маскова, 1961—1963; Жариков, 1963, 1965; Овчинников, Масалович, 1966).

Экспериментальные исследования в лабораториях Л. Н. Овчинникова (Свердловск) и В. А. Жарикова (Москва) с несомненностью доказали существование фильтрационного эффекта при фильтрации

растворов солей через тонкие кварцевые и другие минеральные фильтры. При этом основания испытывают некоторую задержку (обычно с коэффициентом $\varphi = 70-95\%$), а кислоты не испытывают. Однако получающиеся значения φ зависят от ряда факторов, недостаточно выясненных, и еще не дают однозначной картины в отношении относительной подвижности различных компонентов. Эти вопросы требуют дальнейших исследований.

Физико-химическая сторона фильтрационного эффекта весьма сложна и недостаточно выяснена. Наиболее просто первоначальное представление о фильтрационном эффекте как об «эффекте сита». Более крупные гидратированные ионы при фильтрации испытывают больше задержек со стороны стенок пор (например, в виде большего числа столкновений) и поэтому фильтруются медленнее. Размер гидратированных ионов тем больше, чем больше заряд иона и чем меньше кристаллографический радиус иона. Такое представление согласуется с тем, что, по петрологическим данным, подвижность ионизированных металлов тем больше, чем меньше их валентность: наиболее подвижны щелочные металлы, менее подвижны щелочно-земельные двухвалентные и наименее подвижны трех- и четырехвалентные металлы.

Но, вероятно, в фильтрационном эффекте участвуют и значительно более сложные процессы — адсорбция, образование двойного электрического слоя, электрокинетические явления. Здесь еще все проблематично и требует специального рассмотрения. В данной работе нет необходимости останавливаться на этих весьма спорных вопросах.

Мы допускаем, что фильтрационный эффект подчиняется основному уравнению Эршлера (12), и посмотрим, какие свойства фильтрационного потока отсюда следуют (Коржинский, 1947б).

Если ω_0 — средняя скорость просачивания частиц растворителя, а ω_i — растворенного вещества, q — площадь сечения пор фильтра, то, очевидно,

$$dv = q\omega_0 dt, \quad (13a)$$

$$dn_i = q \omega_i C_i dt. \quad (13б)$$

Подставив эти значения dv и dn_i в уравнение (12), получим после сокращения:

$$\varphi_i = \frac{\omega_i}{\omega_0}, \quad (14)$$

т. е. коэффициент фильтрационного эффекта φ_i представляет относительную скорость фильтрации растворенного вещества. Таким образом, сущность фильтрационного эффекта заключается в том, что разные компоненты раствора имеют различную среднюю скорость просачивания в фильтре.

Перепишем уравнение Эршлера (12) в виде

$$\frac{dn_i}{dv} = \varphi_i C_i, \quad (12)$$

дифференцируем обе части по расстоянию x :

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{dn_i}{dv} = -q \frac{\partial C_i}{\partial v} = \frac{\partial (\varphi_i C_i)}{\partial x}$$

или

$$q \frac{\partial C_i}{\partial v} + \varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} = 0. \quad (15)$$

Принимая во внимание (13а), последнее уравнение можно представить также в виде:

$$\frac{1}{w_0} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} = 0. \quad (16)$$

Уравнения (15) и (16) дают возможность рассмотреть частные случаи.

1. Пусть φ_i постоянно вдоль всего потока ($\partial \varphi_i / \partial x = 0$). Тогда (16) дает:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \varphi w_0 \frac{\partial C_i}{\partial x} = 0. \quad (17)$$

Здесь имеются только две независимые переменные: x и t . Поэтому для сечения потока, выделенного по постоянной концентрации C_i , имеем:

$$dC_i = \frac{\partial C_i}{\partial x} dx + \frac{\partial C_i}{\partial t} dt = 0.$$

Комбинируя это соотношение с (17), получаем:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{C_i} = - \frac{\partial C_i}{\partial t} : \frac{\partial C_i}{\partial x} = \varphi w_0 - w_i. \quad (18)$$

Отсюда видно, что волны повышенной или пониженной концентрации в потоке фильтрующихся растворов при постоянстве пористости (и при отсутствии реакции раствора с фильтром) перемещаются вдоль потока с постоянной скоростью, сохраняя постоянные концентрации.

2. Пусть коэффициент φ_i с расстоянием изменяется в силу изменения пористости или состава пород, через которые растворы фильтруются. Если в начальный момент концентрация C_i вдоль всего

потока постоянна ($dC_i/dx = 0$), то уравнение (16) дает:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\omega_0 C_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial x}, \quad (19)$$

т. е. при вступлении раствора в труднее проницаемые породы ($\partial \Phi_i / \partial x < 0$) концентрация компонентов раствора будет по мере просачивания раствора возрастать, а при выходе в более проницаемые породы ($\partial \Phi_i / \partial x > 0$) — понижаться. С течением времени должно быть достигнуто стационарное состояние с $\partial C_i / \partial t = 0$, для которого (16) дает:

$$\Phi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial x} = 0; C_i \Phi_i = \text{const}, \quad (20)$$

т. е. при установившемся фильтрационном потоке произведение концентрации каждого компонента на его коэффициент фильтрационного эффекта для всего потока величина постоянная. В участках фильтрации через менее проницаемые породы установится более высокая концентрация растворов, чем в более проницаемых породах. Такое различие концентрации может привести к тому, что реакции осаждения компонентов будут приурочены к труднее проницаемым породам, для которых Φ имеет меньшую величину.



ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ИНФИЛЬТРАЦИОННАЯ МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

1. Вывод основных уравнений инфильтрационной метасоматической зональности

Рассмотрим крайний случай чисто инфильтрационного метасоматоза, когда компоненты перемещаются течением раствора, а диффузионным перемещением как более медленным можно пренебречь. Система пор, через которые просачивается раствор, достаточно тонкая, так что раствором омывается каждое зерно породы. При этом раствор просачивается медленно сравнительно со скоростью реакций взаимодействия между раствором и минералами породы, так что всюду соблюдаются условия локального (мозаичного) термодинамического равновесия. Пористость и коэффициенты инфильтрационного эффекта для каждого компонента с расстоянием не изменяются. Метасоматоз совершается при постоянстве объема замещаемой породы, т. е. не сопровождается механическими перемещениями минералов. Нам нужно рассмотреть строение «метасоматической колонки» — последовательность одновременных метасоматических зон, возникших вдоль потока просачивающихся растворов.

Рассмотрим сечение колонки единичной площади, перпендикулярное к потоку растворов. Элементарное мольное количество компонента i , перенесенное с объемом dv раствора, просочившегося через данное сечение, согласно формуле Эршлера (1934) равно:

$$\frac{dn_i}{dv} = \varphi_i C_i, \quad (1)$$

где φ_i — коэффициент инфильтрационного эффекта, а C_i — концентрация компонента i в растворе.

Возьмем частные производные от обеих частей данного уравнения по расстоянию x вдоль колонки:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dn_i}{dv} \right) = - \left(\frac{\partial i^s}{\partial v} \right)_x = - \left(\frac{\partial i}{\partial v} \right)_x - P \left(\frac{\partial C_i}{\partial v} \right)_x = \varphi_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_v,$$

где $i^s = i + PC_i$ — содержание компонента i^s в единице объема породы, включая поровый раствор; i — содержание компонента

i в минералах единицы объема породы; P — пористость породы; v — объем просочившегося раствора.

Аналогичное уравнение получим для каждого из компонентов a, \dots, k породы и раствора (вода как растворитель в это число не включается), что дает систему из k уравнений:

$$\frac{\partial i}{\partial v} + P \frac{\partial C_i}{\partial v} = \frac{\partial i^s}{\partial v} = -\varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (i = a, \dots, k). \quad (2)$$

Как отмечалось, при инфильтрационном метасоматозе с сохранением объема факторы термодинамического равновесия даются рядом: $T, V, V_{ж}, p_{ж}, n_a, \dots, n_e, C_f, \dots, C_h$. При постоянстве (или несущественном изменении) первых четырех факторов из $2k$ параметров $a, \dots, k, C_a, \dots, C_k$ при равновесии только k могут быть независимы, что может быть представлено существованием системы k уравнений функциональной связи между этими параметрами:

$$C_a = f_{a, \dots, k}, \dots, C_k = f_{a, \dots, k}. \quad (3)$$

В систему уравнений (2) входят $k + 2$ переменных: $a, \dots, k, C_a, \dots, C_k, x, v$, которые связаны $2k$ уравнениями (2) и (3), так что при заданных краевых условиях независимые изменения возможны лишь для двух параметров, в качестве которых естественно взять x и v .

Когда пористость породы незначительна и членом PC_i можно пренебречь, уравнение (2) упростится до вида:

$$\frac{\partial i}{\partial v} = -\varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (i = a, \dots, k). \quad (4)$$

В дальнейшем будем рассматривать главным образом инфильтрационный метасоматоз, определяемый уравнениями (4) при следующих простейших краевых условиях:

$$i = i_0 \quad \text{при} \quad v = 0, \quad x > 0,$$

$$C = C_i^0 \quad \text{при} \quad v > 0, \quad x = 0 \quad (i = a, b, \dots, k). \quad (5)$$

В этом случае две переменные x и v могут быть заменены одной независимой переменной $u = x/v$. Действительно,

$$u = \frac{x}{v}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{v}, \quad \frac{\partial u}{\partial v} = -\frac{x}{v^2},$$

$$\frac{\partial i}{\partial v} = \frac{di}{du} \frac{\partial u}{\partial v} = -\frac{x di}{v^2 du}, \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{dC_i}{du} \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{dC_i}{v du}.$$

Подставляя эти производные в (4), получим:

$$u \frac{di}{du} = \varphi_i \frac{dC_i}{du} \quad (i = a, \dots, k). \quad (6)$$

Краевые условия (5) выразятся через новую переменную:

$$i = i_0 \quad \text{при} \quad u = \infty; \quad C_i = C_i^0 \quad \text{при} \quad u = 0. \quad (7)$$

Решение уравнений (6) при краевых условиях (7) будет удовлетворять также уравнениям (4) при условиях (5) и наоборот. Это видно из того, что подстановкой $u = x/v$ в уравнение (6) и условия (7) мы обратно получим уравнения (4) и условия (5).

Сечение с данной величиной u обладает постоянной скоростью продвижения dx/dv . Действительно,

$$du = d \frac{x}{v} = \frac{v dx - x dv}{v^2} = 0; \quad \frac{dx}{dv} = \frac{x}{v} = u. \quad (8)$$

Поскольку u — единственная независимая переменная (при заданных краевых условиях), каждому u соответствуют определенный состав породы и определенная концентрация порового раствора, которые не изменяются при перемещении этого сечения с постоянной скоростью. Другими словами, разрастание инфильтрационной метасоматической колонки не сопровождается изменением состава ее разрастающихся зон, причем каждый фронт замещения перемещается с постоянной скоростью. Поэтому из уравнения (6) следует:

$$u = \varphi_a \frac{dC_a}{du} : \frac{da}{du} = \dots = \varphi_k \frac{dC_k}{du} : \frac{dk}{du} = \frac{x}{v}. \quad (9)$$

Имея в виду, что u — единственная переменная, мы можем представить последнее уравнение и так:

$$u = \left(\frac{x}{v} \right)_{a, \dots, k} = \varphi_a \frac{dC_a}{da} = \dots = \varphi_k \frac{dC_k}{dk}, \quad (10)$$

а для фронтов замещения с прерывным изменением концентраций и содержания компонентов

$$u = \varphi_a \frac{\Delta C_a}{\Delta a} = \dots = \varphi_k \frac{\Delta C_k}{\Delta k} = \frac{x}{v} = \frac{dx}{dv}. \quad (11)$$

Может оказаться полезной и другая форма уравнений (Коржинский, 1951б). При двух независимых параметрах x и v имеем тождественно:

$$di = \frac{\partial i}{\partial x} dx + \frac{\partial i}{\partial v} dv.$$

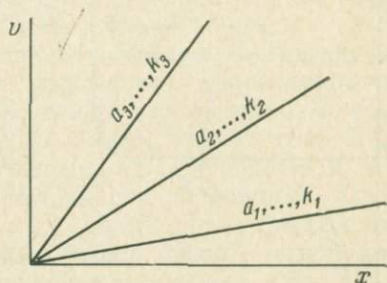
Для сечения постоянного состава $di = 0$. Преобразуя выражение дифференциала di при помощи уравнения (4), получим:

$$di = \frac{\partial i}{\partial x} dx - \varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} dv = 0; \quad \left(\frac{dx}{dv} \right)_i = \varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} : \frac{\partial i}{\partial x}.$$

Поскольку мы ранее показали, что сечение с постоянным $u = dx/dv$ сохраняет постоянный состав в отношении всех компонентов, имеем:

$$\left(\frac{dx}{dv}\right)_{a,\dots,k} = \frac{x}{v} = \varphi_a \frac{\partial C_a}{\partial x} : \frac{\partial a}{\partial x} = \dots = \varphi_k \frac{\partial C_k}{\partial x} : \frac{\partial k}{\partial x}. \quad (12)$$

Величина i во всех предыдущих уравнениях может быть заменена величиной $i^s = i + PC_i$. Член PC_i приобретает особое значение,



Фиг. 1. Линии постоянного состава и фронтов замещения при инфильтрационном метасоматозе на диаграмме расстояние (x) — объем просочившегося раствора (v)

когда с расстоянием или со временем резко изменяется растворимость компонентов в силу наличия градиентов T и P или прохождения волны кислотности.

На диаграмме $x - v$ линии постоянного состава инфильтрационных метасоматических зон и фронтов замещения выразятся прямыми лучами, исходящими из начала координат (фиг. 1).

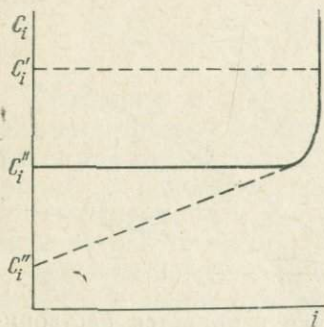
2. Основные свойства инфильтрационной метасоматической зональности

Из полученных уравнений, особенно (10), можно вывести основные свойства изотермической инфильтрационной зональности при принятых нами простейших краевых условиях.

а) *Образование резких фронтов замещения.* Изотермический метасоматоз не может протекать посредством постепенного изменения химического и количественного минерального состава в замещаемой породе. Действительно, изменение количественного соотношения минералов в породе не может изменить их концентрации в растворе, вследствие чего для такого замещения скорость продвижения фронта замещения была бы, согласно уравнению (10), равна нулю ($dC_i = 0$ при $di \neq 0$). Замещения с изменением минералов переменного состава могут иметь лишь крайне ограниченное значение, так как при инфильтрационном метасоматозе, как увидим далее, переменность состава минералов очень ограничена. Поэтому инфильтрационное изотермическое замещение должно выражаться в основном в образовании резких фронтов замещения одних минералов другими. На этих фронтах замещения происходит прерывное

изменение и концентраций компонентов в растворе, и их содержания в породе. Скорость продвижения таких фронтов замещения выражается уравнением (11).

б) *Выравнивание давления на минералы.* Если метасоматоз совершается при постоянстве объема породы, как это обычно бывает и как мы допустили в рассматриваемых нами процессах, то давление на минералы p_M является зависимой переменной и может превышать давление на поровый раствор p_J .



Фиг. 2. Зависимость концентрации C_i компонента в растворе от его содержания i в единице объема породы в виде однокомпонентного минерала

Рассмотрим случай мономинеральной породы. Пока минерал, сложенный компонентом i , не выполняет всего объема, оставляя место не только капиллярным порам, но и более крупным пустотам в породе, давление на минерал, очевидно, равно давлению порового раствора: $p_M = p_J$, а концентрация C_i компонента i в растворе может быть обозначена как концентрация насыщения C_i^n . На диаграмме содержание i в единице объема породы — концентрация C_i в поровом растворе (фиг. 2) породе с пустотами соответствует горизонтальной прямой. С исчезновением пустот возрастание содержания i вызовет вследствие малой сжимаемости минералов очень быстрое возрастание давления минерала и концентрации C_i в растворе, что изобразится почти отвесной линией. Если в пределах зоны данного минерального состава, не содержащей пустот, имеются местные различия давления, то выравнивание этих давлений при просачивании растворов должно происходить весьма быстро. Скорость выравнивания давления, согласно формуле (11), $dx/dv = \Phi_i (\Delta C_i / \Delta i)$ пропорциональна тангенсу наклона линии концентрации насыщения на диаграмме $i - C_i$, т. е. при полном выполнении минералами объема породы эта скорость будет приближаться к бесконечности. Это связано, конечно, с ничтожными количествами вещества, перемещение которого необходимо для выравнивания давления.

С другой стороны, между метасоматическими зонами разного минерального состава возможно существование устойчивых различий давлений. Так, при вступлении пересыщенных растворов в пу-

стоты давление на минералы в зонах выполнения будет выше, чем в породе с пустотами. На некоторых фронтах замещения могут возникнуть пересыщенные растворы с повышением давления на минералы впереди фронта замещения. Эти различия давлений по мере разрастания колонки будут сохраняться.

Таким образом, в пределах отдельных метасоматических зон давления на минералы должны быть выравнены, но в различных зонах давление может быть различным. Различие давлений между зонами может выравниваться переотложением наиболее подвижных компонентов, а в некоторых случаях и механическими перемещениями минералов, т. е. изменением объема пород.

в) *Ограниченная переменность состава минералов.* Так как между зонами разного минерального состава при инфильтрационном метасоматозе образуются резкие перепады в концентрациях компонентов в поровых растворах, то тем самым должна сокращаться переменность состава минералов в пределах отдельных зон. В качестве примера рассмотрим простейший случай колонки, сложенной двухкомпонентными минералами. Пусть при этом компонент a сохраняет инертность (вследствие малой своей растворимости) во всех зонах, а метасоматоз заключается в выносе или привносе компонента f .

Построим примерный график зависимости концентрации C_f компонента f в растворе от его содержания в породе, которое выразим через отношение содержаний f/a (фиг. 3). Пусть в зависимости от f/a в системе возможны три минерала P , Q и R переменного состава. С возрастанием в каждом из этих минералов содержания f концентрация C_f в растворе должна повышаться. Если и минералы и раствор в отношении компонента f приближаются к идеальным смесям, то возрастание C_f с f/a для этих минералов приблизится к прямым. При отступлении от идеальности эти линии могут быть как вогнутыми, так и выпуклыми кривыми. Для двуминеральных ассоциаций $P_2 + Q_1$ и $Q_2 + R_1$ величины C_f для крайних составов обоих минералов должны быть равны, т. е. для двуминеральных смесей на фиг. 3 будем иметь горизонтальные линии C_f .

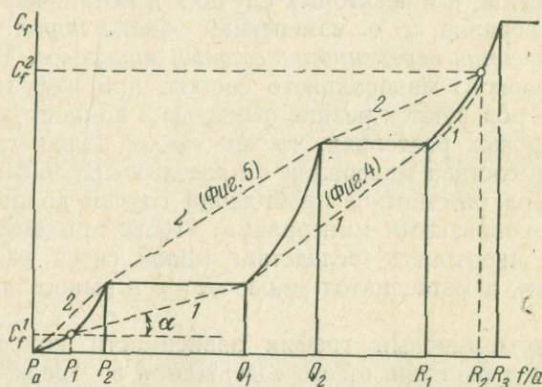
Диаграмма типа фиг. 3 дает возможность составить представление о соответствующей инфильтрационной метасоматической колонке. Пользуясь уравнением (10) или (11), мы можем от диаграммы фиг. 3 перейти к диаграммам фиг. 4 и 5, на которых по абсциссе отложено x/v , т. е. относительное расстояние вдоль колонки, а по ординате C_f и f/a .

Пусть, например, исходная порода сложена одним минералом R состава R_2 и через нее просачивается раствор с исходной низкой концентрацией $C_f = C_f^1$ (фиг. 3 и 4), насыщенный в отношении весьма мало растворимого компонента a . Конечным продуктом замещения будет порода, состоящая из минерала P состава P_1 . Промежуточные зоны должны быть такими, чтобы с возрастанием x/v в соответствии с формулами (10) или (11) отношение dC_f/df или

$\Delta C_f / \Delta f$ непрерывно возрастало или проходило через неопределенные значения $0/0$. Эти отношения на фиг. 3 представляют тангенсы угла наклона α -линии, соединяющей фигуративные точки двух прилегающих сечений, проведенные на фиг. 3 пунктиром с цифрой 1:

$$\frac{x}{v} = \varphi_f \frac{\Delta C_f}{\Delta f} = \varphi_f \operatorname{tg} \alpha.$$

В рассматриваемом случае минерал R_2 будет сначала обедняться компонентом f , а достигнув состава R_1 будет замещаться минералом

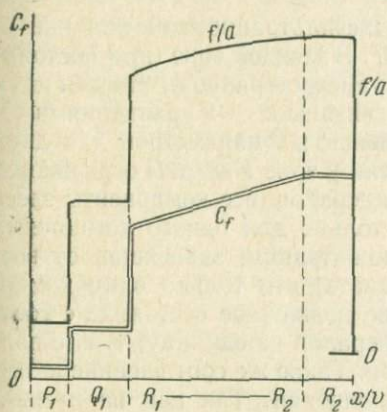


Фиг. 3. Зависимость концентрации C_f [компонента f] от его содержания в двухкомпонентных минералах P , Q , R переменного состава

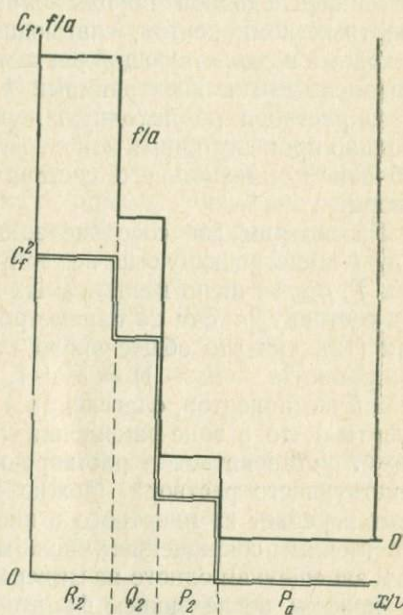
Q_1 и затем P_1 . При этом минералы Q и P будут вести себя как минералы постоянного состава Q_1 и P_1 , тогда как их разности, более богатые f , окажутся в рассматриваемой колонке неустойчивыми. Это объясняется тем, что замещения $R_1 \rightarrow Q$ и $Q \rightarrow P$ для разностей Q и P , более богатых компонентом f , чем Q_1 и P_1 , будут протекать медленнее, чем замещения $R_1 \rightarrow Q_1 \rightarrow P_1$. Диаграмма фиг. 4 получена трансформацией фиг. 3. Используя пунктирную линию 1 фиг. 3, мы для каждого фронта замещения получаем из наклона этой линии абсциссу x/v на фиг. 4. В качестве ординаты для линии C_f фиг. 4 взята ордината фиг. 3, а для ординаты линии f/a — абсцисса фиг. 3.

Рассмотрим теперь противоположный случай, когда исходная порода сложена минералом P состава P_a (не содержащего f) и через нее протекает раствор с высокой концентрацией $C_f = C_f^2$. Теперь конечной стадией замещения будет порода из минерала состава R_2 . Условию возрастания $\Delta C_f / \Delta f$ вдоль колонки здесь будет отвечать пунктирная линия 2 на фиг. 3. Используя наклоны этой линии к оси абсцисс для определения x/v фронтов замещения, получим диа-

грамму $x/v - C_f$ и $x/v - f/a$ (фиг. 5). Эта колонка сложена моно-минеральными зонами: $\rightarrow R_2/Q_2/P_2/P_a \rightarrow$, в которой переменность состава минералов совсем не проявляется. Особенно замечательно, что в рассматриваемом случае разность P_a минерала P , не содержащая компонента f , резко замещается минералом P_2 с максимальным содержанием f , минуя промежуточные по составу разности. Это произойдет в том случае, если для минерала P соответствующая кривая на фиг. 3 выпукла книзу (т. е. $\partial^2 C_f / \partial f^2 > 0$). Если бы мы приняли на фиг. 3 для минералов P и R обратную выпуклость кривых (кверху), то обогащение минерала P компонентом f происходило бы постепенно, тогда как в ранее рассмотренном случае уноса f минерал R_2 замещался бы непосредственно разностью R_1 , минуя промежуточные составы.



Фиг. 4. Диаграмма изменения концентрации C_f в растворе и содержания f/a в минералах породы с относительным расстоянием x/v при замещении минерала R_2 под воздействием инфильтрации раствора с низкой концентрацией C_f в соответствии с фиг. 3



Фиг. 5. Изменение концентрации C_f и содержания f/a с расстоянием x/v при инфильтрационном замещении минерала P , лишенного компонента f , под воздействием раствора с высокой концентрацией C_f в соответствии с графиком $f/a - C_f$ (фиг. 3)

При природных инфильтрационных процессах резкие скачки концентраций компонентов на фронтах замещения, конечно, смягчаются диффузионными процессами. Но так как инфильтрация растворов может происходить значительно быстрее диффузии, то по мере разрастания инфильтрационных метасоматических зон роль диффузионных явлений, со временем замедляющихся, становится все менее значительной. Поэтому рассмотренные здесь особенности инфильтрационного метасоматоза, в частности резкое сокращение

переменности состава минералов, могут проявляться достаточно определенно. Действительно, устойчивость состава минералов вдоль потоков растворов — характерный признак, позволяющий отличать инфильтрационный метасоматоз от диффузионного. Минералы, которые при диффузионном метасоматозе проявляют переменность состава в очень широких пределах, при инфильтрационном метасоматозе переменности состава, как правило, не проявляют.

г) Число зон в метасоматической колонке. При постоянных $T, p_{ж}, V$ состояние исходной породы определяется содержанием в ней k инертных компонентов, слагающих в общем случае k минералов. Исходный воздействующий раствор характеризуется в общем случае независимыми концентрациями k компонентов. При воздействии этого раствора на исходную породу возникает одновременно несколько промежуточных зон с возрастающим от зоны к зоне приспособлением минерального состава к составу воздействующего раствора.

Рассмотрим две соседние зоны инфильтрационной колонки — зону I и наступающую на нее зону II . В каждой зоне (при постоянных $T, p_{ж}, V$) число независимых параметров равно k , что для двух зон составит $2k$. Эти $2k$ параметров связаны $k - 1$ уравнениями (9) или (12), так что общее число независимых параметров для двух зон равно $2k - (k - 1) = k + 1$. Если в зоне I заданы содержания всех k компонентов, слагающих k минералов (все компоненты здесь инертны), то в зоне замещения II только для одного компонента может установиться в растворе концентрация, зависящая от воздействующего раствора. Можно сказать, что только один компонент перейдет из инертного в вполне подвижное состояние с соответственным сокращением числа минералов на единицу, т. е. с полным замещением одного из минералов. Такое же соотношение имеем на каждом последующем фронте замещения. Так как на каждом последующем фронте не более одного компонента переходит из инертного в вполне подвижное состояние, то наименьшее общее число фронтов замещения должно быть равно числу k инертных компонентов в исходной породе, а следовательно, наименьшее число зон при полностью произвольных (т. е. случайных) составах породы и воздействующего раствора равно $k + 1$.

Когда изменение концентрации одного из компонентов раствора достигается более чем одной реакцией раствора с породой, возникают промежуточные зоны с промежуточной концентрацией вполне подвижного компонента. Так, например, при воздействии на К-шпатовые породы раствора с весьма низкой концентрацией калия, К-шпат может замещаться сначала мусковитом (с кварцем), а затем андалузитом (с кварцем) со ступенеобразным понижением в растворах концентрации калия. Так как при образовании таких дополнительных зон число вполне подвижных компонентов не изменяется, то не изменяется и число минералов.

И переход одного из компонентов в вполне подвижное состояние, и изменение его концентрации сопровождаются полным замещением одного из минералов породы. Таким образом, на каждом фронте замещения один из минералов породы подвергается полному замещению. Одновременное замещение более чем одного минерала возможно лишь при специальном соответствии разных параметров. Вместе с тем возможны случаи, когда один минерал исходной породы заместится более чем одним минералом (замещение с разложением, например К-шпат \rightarrow мусковит + кварц).

Число зон в метасоматической колонке наиболее просто вывести, если принимать во внимание только число интенсивных параметров, именно концентраций компонентов в растворе. В каждой зоне число концентраций равно числу k компонентов (без растворителя воды), а всего в z зонах имеем kz концентраций. Эти величины связаны системами $k - 1$ уравнений (9) для каждой зоны, а всего $(k - 1)(z - 1)$ уравнениями. Кроме того, каждый минерал M , входящий в состав колонки, вносит по одному уравнению растворимости, связывающему концентрации компонентов в растворе. Число независимых концентраций n равно разности между общим числом концентраций и числом связывающих их уравнений, т. е. $n = kz - (k - 1)(z - 1) - M = k + z - 1 - M$. При произвольном составе k концентраций вступающего в породы раствора для определенности колонки необходимо, чтобы было $n = k$. Отсюда

$$k = n = k + z - 1 - M \quad z = M + 1. \quad (13)$$

Если мы будем принимать во внимание все параметры колонки, то придем к тому же выражению. Число независимых параметров каждой зоны при постоянных T, V, p, ρ, μ , равно числу k компонентов в ней (не считая воду). Это очевидно в том случае, если зона выполнена раствором и не содержит минералов, т. е. содержание всех компонентов в минералах равно нулю и независимо изменяться могут только k концентраций компонентов в растворе. Если зона содержит m минералов данного состава, то задание m содержаний этих минералов полностью определяет содержание всех их компонентов (включая нулевое содержание отсутствующих в минералах компонентов). Вместе с тем вносится m произведений растворимости, связывающих концентрации компонентов. Независимы могут быть величины $k - m$ концентраций в растворе и m содержаний минералов, т. е. по-прежнему независимо k параметров.

Итак, в каждой отдельно взятой зоне k независимых параметров, в z зонах их будет kz . Кроме того, должны быть определены $z - 1$ скорости продвижения зон, т. е. всего $kz + (z - 1)$ параметров колонки. Эти параметры на каждой из $z - 1$ границ между зонами связаны k уравнениями (9), а всего $k(z - 1)$ уравнениями. Кроме того, каждый минерал M , участвующий в составе зон колонки, вносит по одному произведению растворимости. При полностью определенной колонке разность между общим числом параметров

колонки и числом связывающих их уравнений должна быть равной числу k концентраций компонентов в втекающем в породу растворе. Поэтому

$$\begin{aligned} k &= kz + z - 1 - k(z - 1) - M = z + k - 1 - M, \\ z &= M + 1, \end{aligned} \quad (13)$$

т. е. число зон колонки в общем случае превышает на единицу число входящих в нее различных минералов. Это соотношение может рассматриваться как доказательство того, что на каждом фронте замещения один из минералов полностью замещается. Если исходный воздействующий раствор пересыщен, то минерал тыловой зоны (окончательный продукт замещения) не растворяется, но зато появляется дополнительный фронт выполнения пустот в исходной породе или в продуктах ее растворения, так что формула (13) тоже соблюдается.

Число зон может возрасти на единицу ($z = M + 2$) в тех случаях, когда недосыщенный всеми минералами раствор на фронте замещения становится пересыщенным (при образовании реакционных минералов или в силу взаимодействия в растворе компонентов породы и втекающего раствора) с образованием зон повышенного давления, впереди которых пересыщенный раствор осаждает минералы в пустотах породы. В этом случае, кроме фронтов замещения или растворения всех минералов по одному, возникает еще фронт выполнения пустот. Дополнительным условием, связывающим в этом случае параметры зон, является то, что объем продукта реакции замещения на одной из зон должен быть равен объему замещенного минерала, а избыток продукта обуславливает пересыщенность раствора (первоначально недосыщенного всеми минералами), вызывающую выполнение пустот и повышение давления впереди фронта замещения. Итак, число зон может достигнуть $z = M + 2$ в том случае, когда и в передней, и в задней частях колонки имеются пустоты, выполненные раствором. В полученной формуле

$$n = k + z - M - 1 \quad (\text{или } -2) \quad (14)$$

число зон z не может быть больше $M + 1$ (или $+2$), так как иначе число интенсивных параметров (концентраций в растворе), которые должны быть заданы для полной определенности колонки, превышает число компонентов во втекающем растворе (дополнительными параметрами могут быть градиенты температуры и давления раствора).

Состояние колонки задается как концентрациями компонентов в втекающем растворе, так и содержаниями минералов в исходной породе. Поэтому общее число минералов M колонки можно разделить на число минералов в исходной породе M^0 и число новообразованных минералов M^1 :

$$M = M^0 + M^1.$$

$$n + M^0 = k + z - M^1 - 1 \text{ (или } -2). \quad (15)$$

Если независимо заданы все k концентраций компонентов в втекающих растворах и содержания всех M^0 минералов, то отсюда следует, что число зон должно быть равно $z = M + 1$ (или $+2$). Меньшее число зон возможно в случаях, когда не все концентрации компонентов втекающего раствора независимы, так что скорости некоторых фронтов замещения сравниваются и зоны между ними выпадают, или же некоторые концентрации соответствуют концентрациям насыщения (при давлении $p_{\text{жс}}$) некоторых минералов колонки. Уменьшение числа зон на единицу может быть обусловлено также отсутствием пустот в исходной породе, когда только $M^0 - 1$ содержаний минералов в ней могут быть заданы независимо.

д) *Типы замещений*: Пусть в исходной породе k компонентов слагают k минералов A, B, \dots, K , чем полностью определяется также концентрация этих k компонентов в поровом растворе. Пусть воздействующий раствор имеет произвольную концентрацию этих k компонентов. Так как в тыловой зоне состояние определяется только одним экстенсивным параметром — объемом, здесь будет устойчива только одна фаза, т. е. окончательным продуктом воздействия раствора будет мономинеральная порода либо пустота, выполненная раствором.

Простейшим случаем будет растворение породы. Растворение каждого минерала по схеме $\rightarrow \mathcal{J}|A \rightarrow$ будет происходить с различной скоростью, в силу чего образуется $k = M_0$ фронтов растворения при числе зон $z = M_0 + 1$. Если исходный раствор пересыщен одним компонентом f , то вместо растворения будет происходить замещение по схеме $\rightarrow F|A \rightarrow$. Число фронтов замещения остается прежним: M^0 , но вследствие пересыщения раствора к ним еще прибавится фронт выполнения пустот, так что число зон опять будет превышать на единицу число минералов колонки ($z = M + 1$) в соответствии с формулой (13) или (15), выведенной выше. Эту формулу можно рассматривать как доказательство того, что на каждом фронте происходит полное замещение или растворение одного из минералов.

К этому простейшему случаю замещения хорошо применимо разделение компонентов на инертные и вполне подвижные. В исходной породе все компоненты инертны, т. е. факторами состояния системы являются экстенсивные параметры — содержания этих компонентов в минералах породы. На каждом фронте замещения или растворения один из компонентов из инертного становится вполне подвижным, поскольку фактором равновесия становится концентрация этого компонента в растворе, задаваемая концентрацией воздействующего раствора, с соответствующим уменьшением на единицу числа сосуществующих минералов. В тыловой зоне, кроме объема,

все факторы равновесия интенсивны, т. е. все компоненты вполне подвижны.

Уменьшение числа сосуществующих минералов с тенденцией к мономинеральности — характернейшая и необходимая черта метасоматических процессов, часто позволяющая отличать метасоматические образования от магматических и метаморфических. Это уменьшение числа минералов часто бывает вполне постепенным, от зоны к зоне, как в рассмотренном случае. Однако вместе с тем возможны случаи фронтов замещения, при которых число минералов не сокращается или даже возрастает.

При вступлении пересыщенных растворов в пустоты должно произойти совместное осаждение всех минералов, пересыщающих раствор, по схеме: $\rightarrow F + G + H | Ж \rightarrow$. Один минерал породы A может замещаться одним или несколькими реакционными минералами на одном фронте замещения по схеме: $\rightarrow AF + AG | A \rightarrow$. Наконец, в силу кислотно-основного взаимодействия компонентов в растворе на фронте растворения минерала A может произойти химическое осаждение одного или нескольких минералов по схеме: $\rightarrow Q + R | A \rightarrow$. Добавочные минералы в свою очередь подвергаются замещению в тыловых зонах.

В применении к этим более сложным случаям разделение компонентов на инертные и вполне подвижные иногда становится условным. Повышение числа сосуществующих минералов может рассматриваться как увеличение числа инертных компонентов, т. е. как переход подвижных компонентов в инертное состояние. Это может быть объяснено тем, что фактором, определяющим состояние в зоне замещения, вместо концентрации компонента в притекающем растворе становится разность концентраций или, лучше сказать, количество компонента, осаждаемое единицей объема просочившегося через фронт замещения раствора [так как, согласно уравнению (11), $\Delta f dx = \varphi_i \Delta C_j dv$]. Это количество представляет уже экстенсивный параметр.

3. Схемы простейших колонок, сложенных однокомпонентными минералами

Рассмотрим простейшие случаи колонок, сложенных однокомпонентными минералами, когда отсутствуют химическое взаимодействие компонентов в растворе и температурный градиент.

а) *Растворение породы с образованием пустот.* Пусть исходная порода сложена тремя минералами A, B, D (фиг. 6), а исходный раствор недосыщен всеми компонентами, так что конечным результатом воздействия потока будет полное растворение породы, место которой будет занято раствором. Просачивание раствора прежде всего вызовет снятие избытка давления на минералы сравнительно с давлением на раствор, так как это связано с незначительным растворением и уносом вещества минералов и потому будет протече-

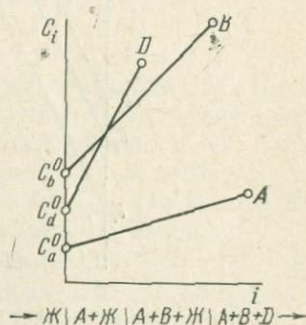
коть очень быстро. Последующее растворение минералов будет совершаться в условиях равного давления на минералы и раствор. Пусть диаграмма $i - C_i$ (фиг. 6) изображает соотношения между содержаниями однокомпонентных минералов A, B, D в породе, их растворимостями (концентрациями насыщения) в растворе и концентрациями вступающего в породу раствора C_a^0, C_b^0, C_d^0 . Тогда наклоны линий $C_a^0 - A$ и других дают возможность судить о скорости растворения, которая для разных минералов A, B, C окажется различной (для D наибольшей, для A наименьшей). Действительно, согласно формуле (11)

$$\frac{dx}{dv} = \frac{x}{v} = \varphi_a \frac{\Delta C_a}{\Delta a} = \dots = \varphi_d \frac{\Delta C_d}{\Delta d}.$$

Если растворимость минералов невелика, то наклоны линий на фиг. 6 непосредственно дадут скорость продвижения трех фронтов растворения. В противном случае нужно будет принять во внимание возрастающую пористость породы и вместо Δi брать $\Delta i + \Delta PC_i$, но все равно скорости продвижения фронтов растворения будут различны. Отсюда получаем колонку растворения типа: $\rightarrow Ж | Ж + A | Ж + A + B | A + B + D \rightarrow$.

б) *Выполнение пустот.* Давление на минералы горных пород может превосходить давление на поровый раствор, поэтому концентрация минералов в поровом растворе может превышать концентрацию насыщения. Когда такие пересыщенные растворы вступают в открытые трещины или зоны ослабленных давлений, они должны осаждают пересыщающие их компоненты. По мере заполнения пустоты минералами давление в них повышается, и продолжающийся просачиваться через них раствор может производить «автометасоматоз» своих осадков.

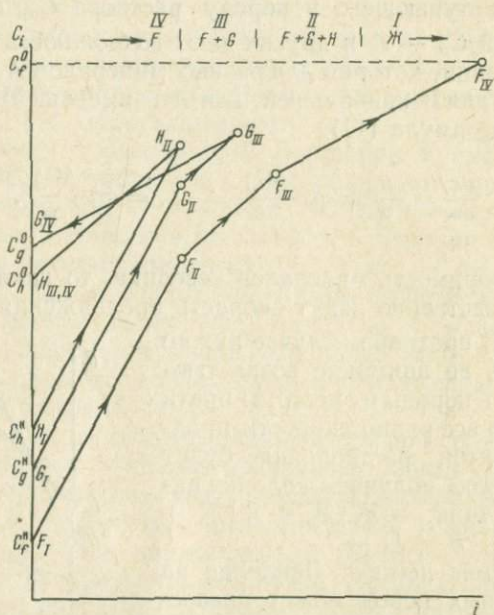
Пусть в жильную трещину вступает раствор, пересыщенный в отношении трех минералов F, G, H , причем кристаллизационные давления, соответствующие степеням пересыщения, пусть будут $p_F^0 > p_G^0 > p_H^0 > p_{Ж}$. При вступлении в полость из раствора должны выпасть все три минерала с образованием зоны состава $F + G + H$. Конечным же результатом воздействия раствора будет зона, сложенная минералом F , развивающим в исходном растворе наибольшее давление, так как другие минералы, с меньшим кристалли-



Фиг. 6. График содержания компонента i в породе — его концентрация C_i в растворе для случая инфильтрационного растворения породы, сложенной тремя минералами (A, B, D)

зационным давлением, в контакте с таким минералом и при воздействии исходного раствора будут растворяться.

На первый взгляд представляется, что повышение давления при выполнении жилы и замещение первоначального многоминерального осадка мономинеральным должны происходить постепенно.

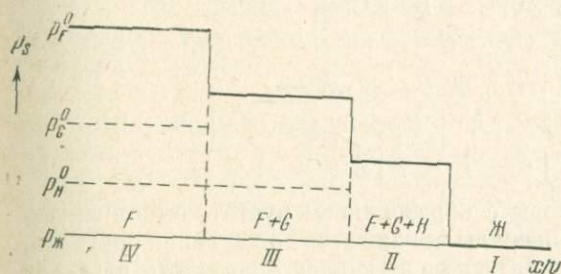


Фиг. 7. Диаграмма содержание в породе i — концентрация в растворе C_i для случая выполнения пустоты при вступлении в нее раствора, пересыщенного в разной степени минералами F, G, H , с образованием тыловой мономинеральной зоны F

Но это не так: при принятых нами допущениях замещение будет приурочено к определенным фронтам, с которыми будет связано и ступенеобразное повышение давления. Рассмотрим зону первоначального осадка $F + G + H$ и допустим, что вдоль нее в направлении возрастающего x/v происходит понижение давления. Это привело бы к понижению концентрации всех трех минералов в поровом растворе в этом направлении x/v , что необходимо должно быть связано с отложением указанных трех минералов. Вследствие отсутствия пустот в этой зоне уже ничтожно малое отложение привело бы к выравниванию давления вдоль всей зоны, с чем исчезла бы причина каких-либо замещений в пределах зоны, в частности для замещения минералов G и H минералом F .

При принятых нами условиях замещение должно происходить прерывно. При вступлении в трещину из раствора осаждаются все

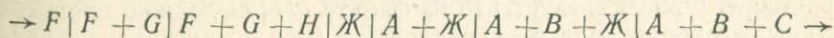
три минерала F , G , H , пересыщающие раствор, причем содержание каждого минерала в осадке пропорционально превышению его концентрации над концентрацией насыщения, т. е. пропорционально падению его концентрации на фронте осаждения ($I|II$, фиг. 7). В пустоту вступает раствор, насыщенный всеми тремя минералами при давлении раствора. На фронте $II|III$ происходит полное растворение минерала H с осаждением на его месте минералов F и G .



Фиг. 8. График расстояние x/v — кристаллизационное давление минералов p_F , p_G , p_H для той же колонки выполнения пустоты, что на фиг. 7

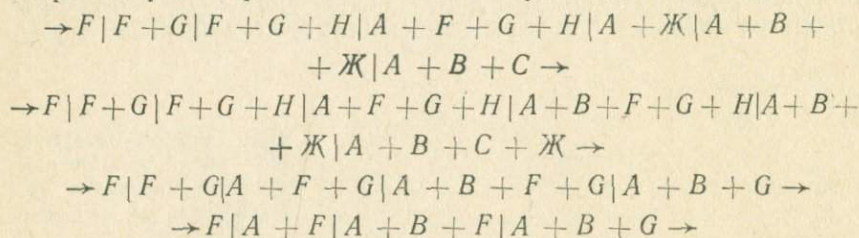
Поскольку происходит осаждение F и G , концентрации этих минералов в растворе понижаются, а следовательно, кристаллизационное давление в зоне II ($F + G + H$) устанавливается на более низком уровне, чем в зоне III ($F + G$). Вместе с тем поскольку на фронте $II|III$ происходит растворение минерала H , его концентрация, а следовательно, и его кристаллизационное давление p_H в зоне II должны быть выше, чем в воздействующем растворе. Поэтому в зоне II установится давление, более высокое, чем p_H^0 и чем давление жидкости. Точно так же и на фронте $III|IV^*$ растворение минерала G будет сопровождаться повышением его кристаллизационного давления. Эти соотношения передают диаграммы фиг. 7 и 8. Отрезки линий, представляющие на фиг. 7 изменение концентраций в растворе и содержаний в породе для разных компонентов, но относящиеся к одному фронту замещения, должны быть параллельны, так как их наклон представляет скорость замещения.

в) *Замещение породы.* Метасоматоз заключается в растворении одних минералов и отложении на их место других. Возможны случаи, когда растворение минералов исходной породы будет протекать быстрее, чем отложение минералов из раствора. Тогда мы имеем совмещение в одной колонке рассмотренных выше случаев растворения с образованием пустот и последующего выполнения пустот. Совмещение случаев, представленных на фиг. 6 и на фиг. 7 и 8, даст следующую колонку:



Если растворение минералов A , B и C замедляется в силу повышения их концентрации в исходном воздействующем растворе

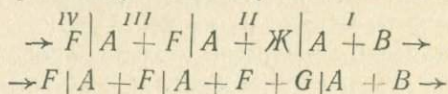
или уменьшения их растворимости или же ускоряется осаждение минералов F , G , H вследствие увеличения их концентрации в воздействующем растворе, то зоны растворения и осаждения сближаются с сокращением, а затем с исчезновением пустот растворения. Здесь, очевидно, возможны следующие промежуточные случаи, подробнее рассмотренные в моей статье ранее (1951a):



При растворении породы с образованием пустот, выполненных раствором, давление на минералы понижается до давления раствора. Это дает возможность осаждаться из втекающего в пустоты раствора всем тем компонентам, кристаллизационное давление которых превышает давление раствора. С сближением фронтов растворения и осаждения пустоты растворения исчезают и давление на минералы в промежуточных зонах возрастает. Это ведет к тому, что минералы с более низким кристаллизационным давлением (в нашем примере минералы G и H) больше уже не смогут осаждаться, и в конце концов на месте растворяемых минералов будет осаждаться только один минерал (F), обладающий в втекающем растворе наибольшим кристаллизационным давлением.

Таким образом, вступление растворов в пустоту или в породу, в отношении минералов которой раствор сильно недосыщен, благоприятствует отложению второстепенных компонентов раствора. Возможно, что этот фактор имеет значение при отложении некоторых рудных минералов. Вслед за отложением эти минералы подвергаются растворению потоком тех же растворов, которые их осадили.

Рассмотрим простейшую колонку того же типа (два варианта):



От зоны II к зоне IV давление на минералы возрастает ($p_{IV} > p_{III} > p_{II}$) под влиянием осаждения. Поэтому в зоне III давление на A выше, чем в зоне II , а следовательно, выше и концентрация C_a в растворе. Отсюда следует, что на фронте $III|II$ должно происходить осаждение не только минералов F и G но и минерала A с увеличением его содержания сравнительно с исходной породой $A + B$ зоны I . Это один из примеров явления, которое может быть обозначено как «обогащение перемещенным компонентом».

4. Свойства концентрационных диаграмм

Диаграммы, на которых по осям координат откладываются отношения содержаний двух из компонентов к содержанию третьего компонента (H_2O), т. е. n_i/n_{H_2O} и n_j/n_{H_2O} , называются концентрационными. На фиг. 9 дан простейший вид концентрационной диаграммы системы $a - f - H_2O$, в которой устойчивы только крайние составы минералов A и F и их водный раствор, причем химическое взаимодействие компонентов в растворе отсутствует. Состав безводного минерала A изобразится бесконечно удаленной точкой абсциссы, а состав F — ординаты. Сплошные линии дают разбивку на четыре поля устойчивости ($Ж$, $A + Ж$, $F + Ж$, $F + A + Ж$) при давлении на минералы $p_M = p_J$. Если $p_M > p_J$, то повышенное давление на минералы повышает их растворимость, т. е. расширяет поле водного раствора ($Ж$), что показано на фиг. 8 прерывистыми линиями для некоторого давления $p_M > p_J$. При этом мы предположили, что точка q состава пересыщенного раствора, равновесного одновременно с A и F , находится на продолжении прямой линии $H_2O - I$. Посмотрим, в каких случаях это предположение правильно.

Как следует из уравнения (11а) (см. главу I)

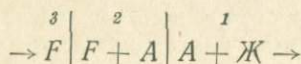
$$p_M - p_J = RT p_M \ln \Pi,$$

при одинаковой степени пересыщения Π раствора обоими минералами A и F их кристаллизационные давления будут равны в том случае, если равны их молярные плотности $\rho_A = \rho_F$, как допущено на фиг. 9. Если же молярные плотности не равны, то для равенства кристаллизационных давлений минералов $p_A = p_F$ из уравнения (7) (см. главу I) следует условие:

$$\Pi_A^{\rho_A} = \Pi_F^{\rho_F},$$

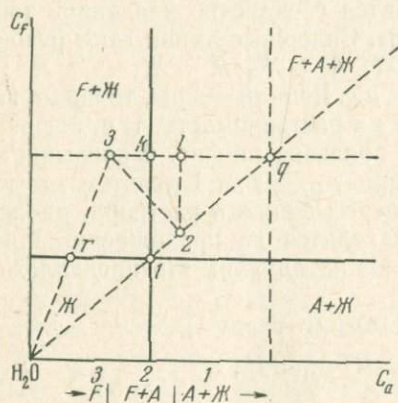
т. е. степени пересыщения для двух минералов должны быть различными. В этом случае точки q состава пересыщенных растворов, в которых минералы A и F имеют одинаковые кристаллизационные давления, расположились бы на фиг. 9 по некоторой параболической кривой. Составы, точки которых лежат на фиг. 9 правее этой линии равного пересыщения $H_2O - q$, обладают более высоким кристаллизационным давлением минерала A , а лежащие левее — большим кристаллизационным давлением минерала F .

Рассмотрим при помощи диаграммы фиг. 9 исследованный выше случай замещения минерала A минералом F с образованием колонки:



В этом случае число зон $z = M + 1$. Повышенное давление в зоне 2 вызвано пересыщенностью раствора минералом F , а не реакцией

раствора с породой, и потому не увеличивает числа зон. Пусть точка 3 на фиг. 9 изображает концентрацию раствора в зоне 3: он пересыщен минералом F и недосыщен минералом A . В зоне 1 раствор должен быть насыщен минералом A при $p_M = p_{Ж}$, а также минералом F , поскольку на контакте зон 1 и 2 происходит осаждение F , т. е. концентрация раствора будет здесь представлена точкой 1 (фиг. 9). Для того чтобы концентрация раствора от зоны 3 к зоне 1 изменилась от точки 3 до точки 1, единица количества H_2O должна



Фиг. 9. Концентрационная диаграмма $H_2O - C_a - C_f$

Точки 1—3 соответствуют концентрациям компонентов в зонах колонки, возникающей при замещении породы, сложенной минералом A с пустотами, под воздействием раствора, пересыщенного минералом F

растворить минерал A в количестве, пропорциональном отрезку $k - 3$, а минерал F должен осадиться в количестве, пропорциональном отрезку $k - 1$. В изображенном на фиг. 9 случае оказывается, что минерал F отлагается в большем количестве, чем растворяется минерала A (отрезок $k - 3 < k - 1$). Если это остается справедливым и для объемных отношений минералов, то при замещении A не только возникнет зона, полностью выполненная минералом F , но останется еще избыток компонента f , пересыщающего раствор и потому способного выполнять пустоты в породе $A + Ж$, с образованием зоны $A + F$.

Допустим, что при принятых на диаграмме фиг. 9 единичных количествах компонентов равным количеством a и f соответствуют и равные объемы минералов A и F . На фронте зон 3|2 происходит равнообъемное замещение минерала A минералом F , при котором концентрация раствора на фиг. 9 должна изменяться по линии 3—2, наклоненной к осям координат под углом 45° . Точку 2, изображающую концентрацию раствора в зоне 2, найдем на пересечении линии 3—2 с линией $H_2O - 1$. На этой линии в предположении равных мольных плотностей минералов F и A их кристаллизационные давления сравниваются, а следовательно, замещение A прекратится.

Таким образом, мы получили точки 1, 2, 3, изображающие концентрации раствора в соответствующих зонах. Давление в зоне 1

равно $p_{ж}$, в зоне 2 раствор пересыщен и давление здесь повышенное, в зоне 3 степень пересыщения, заданная составом втекающего раствора, еще выше. Действительно, для точки 3 степень пересыщения раствора минералом F равна отношению отрезков

$$\frac{3H_2O}{rH_2O} = \frac{qH_2O}{1 \cdot H_2O} > \frac{2H_2O}{1 \cdot H_2O},$$

т. е. больше степени пересыщения минералом F в зоне 2.

Растворимость минералов повышается, если они испытывают избыточное давление сравнительно с давлением на раствор, что приводит к расширению поля ненасыщенных растворов на концентрационных диаграммах. Это вносит осложнение в пользование концентрационными диаграммами в тех случаях, когда реакции замещения сопровождаются увеличением объема твердых фаз. Такие реакции не будут сопровождаться увеличением давления, если в замещаемой породе имеются достаточные пустоты, которые могут выполняться реакционными минералами. К выравниванию давления минералов во всех зонах может привести также пересыщенность раствора хорошо растворимым «вполне подвижным» минералом, легко растворяющимся в зонах повышенного давления и переотлагающимся в зоне пониженного давления. Для этого «вполне подвижный минерал» должен обладать как легкой фильтруемостью (величиной φ , близкой к единице), так и значительной растворимостью. Последнее следует из формулы (11), если в нее подставить степень пересыщения раствора Π :

$$\frac{dx}{dv} = \varphi_f \frac{\Delta C_f}{\Delta f} = \varphi_f \frac{C_f - C_f^H}{\Delta f} = \varphi_f \frac{C_f^H (\Pi - 1)}{\Delta f}.$$

Отсюда видно, что при данной степени пересыщения раствора Π скорость продвижения зоны отложения компонента f тем больше, чем больше его φ_f и растворимость C_f^H . При природных метасоматических процессах таким наиболее подвижным минералом, переотлагающимся из зон повышенного давления в зоны пониженного и таким образом выравнивающим давление в метасоматической колонке, очень часто является кварц, в других случаях кальцит.

Если компоненты a и f , кроме однокомпонентных минералов A и F , образуют также минерал-соединение, например A_2F (т. е. минерал состава $2a + f$), то поле ненасыщенной жидкости ограничивается тремя линиями насыщения каждым из этих минералов, как на диаграмме фиг. 19. Состав растворов, насыщенных в отношении двухкомпонентного минерала, выразится кривой гиперболического типа. В случае, если раствор приближается к идеальному, уравнение этой линии насыщения получим из уравнения закона действия масс. Так, для минерала A_2F имеем: $A_2F = 2a + f$, $C_a^2 C_f = K$, что и дает уравнение линии насыщения на концентрационной

диаграмме. В реальных растворах линия насыщения может в различной степени отклоняться от этой идеальной.

Дальнейшее усложнение концентрационных диаграмм вносится тем, что растворимость однокомпонентных минералов может зависеть от концентрации не входящих в них компонентов. Так, если оба компонента a и b обладают свойствами оснований или оба кислотны, то в силу кислотно-основного взаимодействия в растворе они будут взаимно понижать растворимость друг друга (см. фиг. 13). Если же один из них основен, а другой кислотен или они в растворе образуют хорошо растворимые комплексы, то они будут взаимно повышать свои растворимости (см. фиг. 16). Исходя из общих термодинамических закономерностей, можно утверждать, что это взаимодействие симметрично, т. е. если a понижает (повышает) растворимость b , то b наоборот понижает (повышает) растворимость a .

5. Случаи химического взаимодействия компонентов в растворе

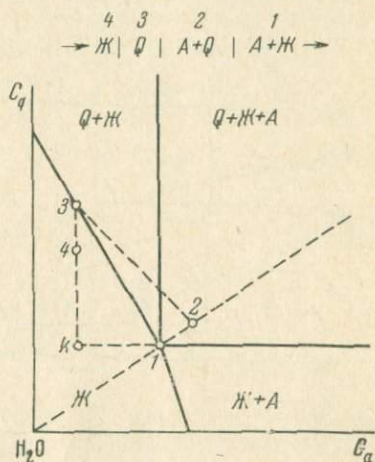
а) Осаждение на фронте растворения. Рассмотрим случай, когда растворение минерала A вызывает осаждение минерала Q , не имеющего с A общих компонентов, вследствие понижения растворимости Q с повышением концентрации в растворе компонента a . Пусть концентрационная диаграмма фиг. 10 своими сплошными линиями дает поля устойчивости $Ж$, $Ж + Q$, $Ж + A$, $Q + Ж + A$ при давлении на минералы, равном давлению жидкости. Наклон линий, представляющих составы насыщенных растворов, отображает зависимость растворимости одного компонента от концентрации другого.

Пусть исходная порода сложена минералом A с некоторым количеством пустот, так что $\rho_M = \rho_{Ж}$, а исходный раствор недосыщен обоими компонентами a и q , что изображается точкой 4 на фиг. 10. В зоне I исходной породы раствор должен быть насыщен и минералом A , и минералом Q (так как на фронте замещения A отлагается Q), т. е. состав раствора здесь изображается точкой I (фиг. 10). Для того чтобы состав раствора изменился от точки 4 до точки I , должно произойти растворение минерала A в количестве, пропорциональном отрезку $1 - k$, и осаждение минерала Q в количестве, пропорциональном отрезку $4 - k$. Если при таком соотношении объем осаждаемого минерала Q равен или меньше объема растворяемого минерала A , то возникнет колонка $\rightarrow Ж | Q + Ж | A + Ж \rightarrow$. Если же объем осаждающегося минерала Q превзойдет объем растворяемого минерала A , то возникнет колонка $\rightarrow Ж | Q | A + Q | A + Ж \rightarrow$. Фиг. 10 иллюстрирует именно этот, более сложный случай, когда Q не только выполняет полностью объем замещаемого минерала A , но после этого в растворе остается еще избыток пересыщающего его компонента q , осаждение которого будет выполнять пустоты в породе.

Поскольку минерал Q после осаждения подвергается растворению, в зоне Q установится давление раствора, а следовательно, концентрация будет изображаться точкой 3 на фиг. 10. На границе зон 2 и 3 будет происходить замещение минерала A минералом Q . В силу малой сжимаемости минералов это замещение должно быть равнообъемным. Если предположить, что равным мольным количествам A и Q соответствуют равные их объемы, то на диаграмме

Фиг. 10. Концентрационная диаграмма $C_a - C_q$ двух компонентов, обладающих свойствами оснований и взаимно понижающих растворимость друг друга

Точки $1-4$ соответствуют концентрациям их в зонах колонки, в которой минерал Q осаждается на фронте растворения минерала A



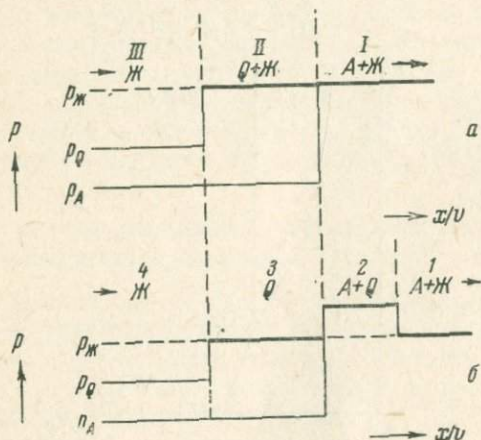
фиг. 10 изменение концентрации раствора должно идти в направлении линии $3-2$ с наклоном в 45° . Состав раствора в зоне 2 ($A + Q$) найдется на пересечении этой линии с линией равных кристаллизационных давлений (точка 2). Это будет пересыщенный раствор, и, следовательно, давление в этой зоне $A + Q$ будет соответственно повышенным. На границе зон 1 и 2 раствор, осаждающая оба минерала A и Q , понизит свою концентрацию до точки 1 (фиг. 10).

На фиг. 11, б тот же случай представлен на диаграмме $x/v - p_m$. В зоне 4 кристаллизационные давления минералов A и Q ниже давления жидкости. В зоне 3 кристаллизационное давление сравнивается с $p_{ж}$; в зоне 2 $p_A = p_Q > p_{ж}$, а в зоне 1 $p_A = p_Q = p_{ж}$. На фиг. 12 тот же случай разобран на диаграмме содержание в породе i — концентрация в растворе C_i . При переходе от зоны 4 к 3 C_Q повышается в связи с полным растворением Q . При переходе от зоны 3 к 2 концентрация C_Q понижается в связи с осаждением Q , а концентрация A повышается в связи с растворением A . При переходе от зоны 2 к зоне 1 концентрации C_A и C_Q слегка понижаются в связи с осаждением A и Q в пустотах породы.

На фиг. 12 линия $A^1A^2 \parallel C_Q^1 Q^2$ и $A^2C_A^3 \parallel Q^2 Q^3$. Интересно, что $C_Q^2 < C_Q^3$, тогда как $p_Q^2 > p_Q^3$. Это объясняется тем, что активность q в зоне 2 повышается более высокой здесь C_A . Фиг. 11, а иллюстрирует более простой случай, когда вследствие меньшего объема осаж-

дающегося минерала Q зона повышенного давления $A + Q$ не возникает.

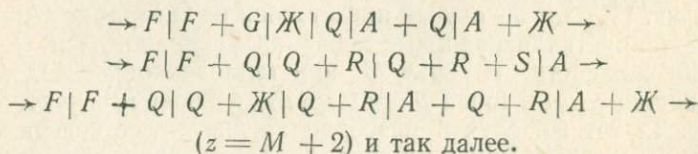
В колонке $\rightarrow Ж | Q | A + Q | A + Ж \rightarrow$ при двух минералах имеется четыре зоны: $z = M + 2$. Следовательно, кроме основных дифференциальных уравнений параметры зон связаны еще одним условием. Это условие в данном случае связано с химическим взаимодействием компонентов в растворе, приводящем к местному повышению давления на фронте 2/3.



Фиг. 11. Изменение с расстоянием кристаллизационных давлений минералов A и Q при осаждении Q на фронте растворения A

a — при сохранении во всех зонах пустот, b — при образовании зоны повышенного давления $A + Q$ (в соответствии с фиг. 10).

На фронте растворения минерала A химическое взаимодействие в растворе может вызвать осаждение более чем одного минерала Q , R , которые затем подвергаются растворению или же замещению другими минералами F , G , пересыщающими втекающий раствор, но в меньшей степени реагирующими в растворе с компонентами замещаемых минералов. Таким образом могут возникнуть колонки типа:

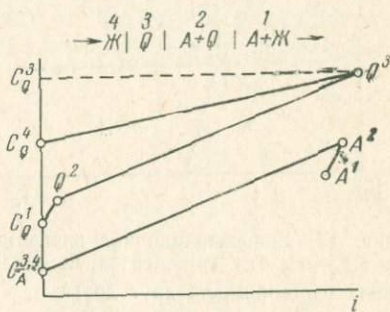


Осаждение второстепенных компонентов раствора на фронте замещения с последующим растворением потоком тех же растворов широко распространено при гидротермальных процессах. Так, при втекании послемагматических растворов в карбонатные и другие более основные породы нередко происходит осаждение рудных минералов, которые вслед за тем замещаются кварцем под воздействием, по-видимому, тех же растворов.

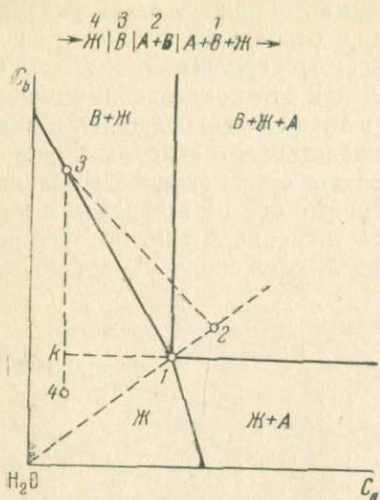
б) Обогащение перемещенным компонентом. Интересен случай, когда замещаемая порода сложена минералами, взаимодействие

компонентов которых в растворе взаимно понижает растворимость (например, когда оба минерала сильно основные). В простейшем случае пусть исходная порода сложена минералами A и B , понижающими растворимость друг друга, как это показано на концентрационной диаграмме фиг. 13. Пусть точка 4, находящаяся в поле недосыщенного водного раствора, представляет исходный состав действующего раствора. Пусть соотношения между содержаниями A и B в породе и разностями концентраций их в поровом и действующем растворе таковы, что растворение A идет быстрее растворения B . Поэтому возникнет зона 3, сложенная минералом B , концентрация раствора в которой выразится точкой 3, тогда как впереди будет расположена зона 2, сложенная $A + B$. На границе зон 3 и 2 будет происходить равнообъемное замещение A минералом B . Если равным объемам соответствуют равные мольные количества A и B , то изменение состава раствора пойдет по линии с наклоном в 45° , и точка состава раствора в зоне 2 найдется на пересечении этой линии с линией равного кристаллизационного давления (прямая $H_2O - 1 - 2$). Это будет раствор пересыщенный, т. е. в зоне 2 давление на минералы повышенное. Переход к зоне 1 ($A + B + Ж$) будет сопровождаться осаждением A и B в порах исходной породы.

Фиг. 14 дает для того же случая диаграмму содержание a, b — концентрация C_a, C_b , а фиг. 15 — диаграмму расстояние вдоль колонки x/v — содержание a и b в породе и концентрации их C_a и C_b в растворе. Фиг. 13—15 согласованы между собой, т. е. в них взяты те же величины a, b, C_a, C_b , а расстояния x/v на фиг. 15 соответствуют тангенсам углов наклона линий на фиг. 14. На фиг. 15 хорошо виден баланс вещества при метасоматозе. Сравнивая площади, основанием которых является ширина зоны на фиг. 15, а высотами — ординаты содержаний компонентов, можно сравнивать относительные количества веществ, привнесенных и вынесенных при процессе изменения. Так, количество компонента b , вынесенного из зоны 4, превышает количество, отложенное в зонах 3 и 2. Это вызвано тем, что C_b^4 втекающего в породу раствора ниже C_b^1 , протекшего через породу раствора. Если бы эти концентрации были равны, то протекание раствора вызвало бы только переотложение минерала B с накоплением его в зонах 3 и 2 без общего приноса или выноса.

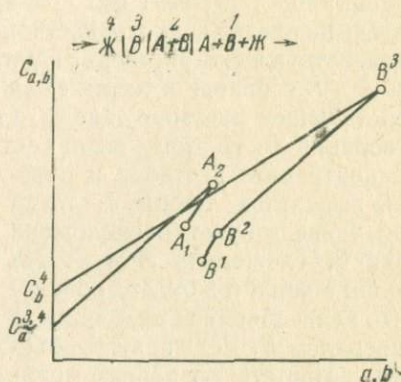


Фиг. 12. Диаграмма содержание — концентрация для того же случая, что на фиг. 10 и 11, б

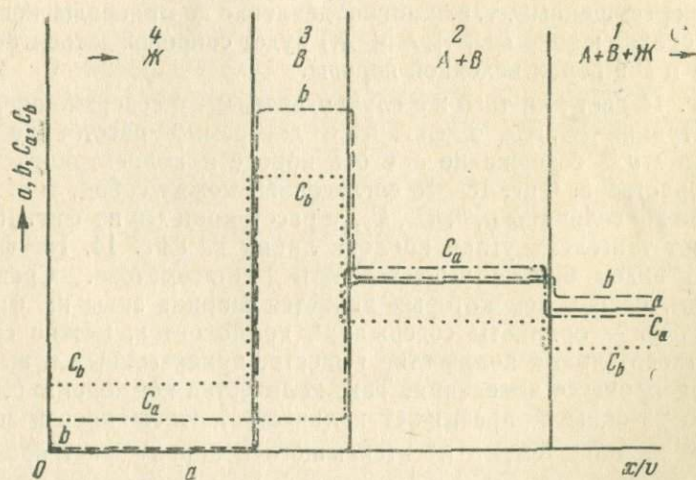


Фиг. 13. Концентрационная диаграмма $C_a - C_b$ для компонентов, понижающих растворимость друг друга

Точки 1—4 соответствуют концентрациям в зонах колонки с обогащением перемещенным компонентом B на фронте растворения A

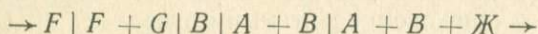


Фиг. 14. Диаграмма содержания a, b — концентрации $C_{a,b}$ для того же случая, что на фиг. 13

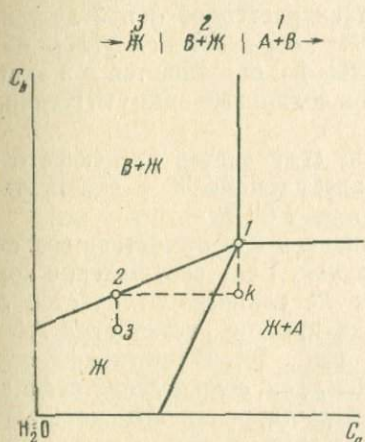


Фиг. 15. Изменение с расстоянием x/v содержаний a, b и концентраций C_a, C_b для того же случая, что на фиг. 13 и 14

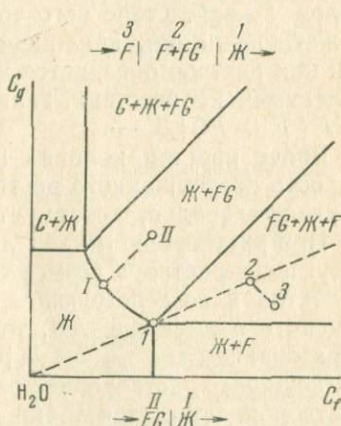
Если при тех же соотношениях A и B воздействующий раствор пересыщен каким-либо минералом F и в меньшей степени — минералом G , то возникнут колонки типа:



Обогащение перемещенными компонентами при инфильтрационных процессах обычно. Так, при процессах грейзенизации полевошпатовых пород, приводящей в конце концов к полному их окварцеванию, глинозем растворяется медленнее, чем более сильные основания породы. При этом нередко на фронте выщелачивания этих более сильных оснований порода несколько обогащается минералами перемещенного глинозема.



Фиг. 16. Концентрационная диаграмма для случая растворения породы, минералы которой A и B взаимно повышают растворимость друг друга



Фиг. 17. Концентрационная диаграмма $C_f - C_g$ с образованием минерала-соединения FG [случай выполнения пустот минералом FG ($I-II$) и минералами FG и F (зоны $I-3$)]

Возможен противоположный случай, когда порода сложена минералами, взаимно повышающими растворимость друг друга (один минерал кислотный, другой основной), как это изображено на фиг. 16. Пусть порода сложена минералами A и B , в отношении которых втекающий раствор (точка 3) недосыщен. Пусть растворение A идет быстрее, чем B , так что возникает зона 2, сложенная B . Раствор, насыщенный минералом B в зоне 2, при вступлении в зону I ($A + B$) оказывается недосыщенным и должен растворять не только A , но и B . Поэтому содержание B в зоне 2 должно быть ниже, чем в зоне I .

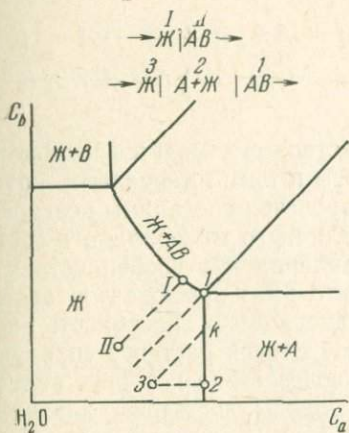
6. Инфильтрационные колонки с минералами-соединениями

На концентрационной диаграмме фиг. 17 представлена система $H_2O - f - g$ с однокомпонентными минералами F , G и двухкомпонентным минералом FG . Пусть в полость втекает раствор, пересыщенный минералом F и в меньшей степени — минералом FG (точка 3). После осаждения пересыщающих раствор минералов F и FG остаточный раствор будет насыщен этими минералами, так что состав раствора в невыполненной части полости будет изображаться точкой 1. В зоне 3 кристаллизационное давление минерала F выше, чем FG , поэтому в зоне 3 образуется мономинеральная зона F , отделяемая от полости зоной 2 совместного осаждения F и FG . На границе зон 2|3 происходит равнообъемное замещение FG минералом F , вследствие чего точки состава растворов 3 и 2 должны лежать на линии, наклоненной к осям координат под углом 45° , так как раствор обедняется компонентом f и обогащается g в эквивалентных количествах. Таким образом должна возникнуть колонка $\rightarrow F | F + FG | Ж \rightarrow$.

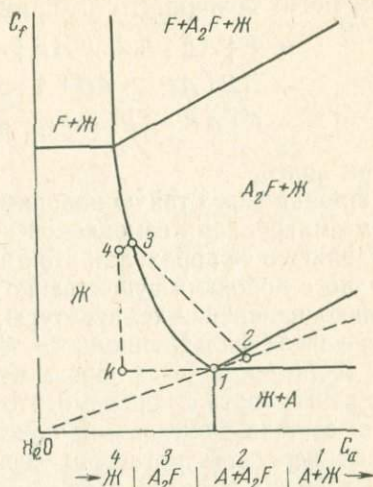
Более простая колонка получится, если состав втекающего в полость пересыщенного раствора попадает в поле $Ж + FG$. В этом случае, очевидно, возникнет колонка $\rightarrow FG | Ж \rightarrow$.

При растворении минерала AB в зависимости от состава воздействующего раствора возможны два случая. Если соотношение компонентов в воздействующем растворе не слишком отличается от такового в минерале AB , то возможно простое растворение AB с образованием зон $\rightarrow (II) Ж | (I) AB \rightarrow$ (фиг. 18). В противном случае возможно растворение с разложением. Так, если воздействующий раствор имеет состав точки 3, то при растворении AB (движение состава раствора в сторону точки k) раствор достигнет насыщения минералом A , который должен осаждаться на фронте растворения AB . Поэтому возникнет колонка $\rightarrow Ж | A + Ж | AB \rightarrow$. При вступлении раствора из зоны полного растворения в зону 2 ($A + Ж$) концентрация C_a в растворе повышается вследствие растворения A , тогда как C_b не изменяется. При вступлении в зону 1 (AB) происходит растворение только одного компонента b (в рассматриваемом случае химическое взаимодействие компонентов в растворе отсутствует), вследствие чего в зоне 2 ($A + Ж$) возникают пустоты.

При воздействии раствора могут возникнуть «реакционные» минералы, в состав которых входят и компоненты замещаемой породы, и привносимые раствором. Если раствор сильно недосыщен компонентами замещаемой породы, то реакционные минералы вслед за образованием могут подвергнуться растворению. Пусть, например, в системе $a - f - H_2O$ устойчивы минералы A , A_2F , F и их водный раствор $Ж$ (фиг. 19). Рассмотрим случай воздействия на породу, сложенную минералом A , недосыщенного раствора состава точки 4. Обогащение этого раствора компонентом a при ра-



Фиг. 18. Концентрационная диаграмма $C_a - C_b$ для случая растворения минерала AB без разложения (зоны I и II) и с разложением (зоны I-3)



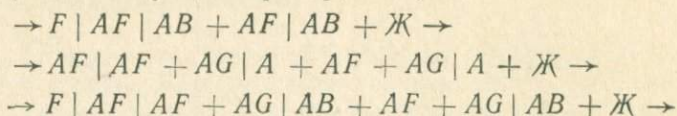
Фиг. 19. Концентрационная диаграмма для случая замещения минерала A реакционным минералом A_2F с последующим растворением этого соединения

створении A вызовет осаждение реакционного минерала A_2F . Просочившийся через колонку раствор в зоне $A + Ж$ исходной породы должен быть насыщен как A , так и A_2F , чему соответствует точка 1 . При исходном воздействующем растворе состава точки 4 изменение его концентрации до точки 1 будет сопровождаться выделением компонента f в большем количестве, чем растворяется A . Поэтому после замещения $A \rightarrow A_2F$ раствор еще будет пересыщен минералом A_2F и будет его осаждавать в пустотах породы $A + Ж$ с образованием зоны $A + A_2F$. При равновольном замещении $3A + (f) = A_2F + (a)$, если парциальные объемы a и f в этих минералах одинаковы, состав раствора должен изменяться по линии с наклоном 45° , и точка 2 концентрации раствора найдется на пересечении этой линии с линией равного кристаллизационного давления. Это будет пересыщенный раствор, и, следовательно, давление на минералы будет повышенным.

Этот случай весьма походит на случай химического осаждения минерала Q , представленный на фиг. 10, и на случай обогащения перемещенным компонентом (фиг. 13). Во всех этих случаях появляется дополнительная зона $z = M + 2$ в связи с возрастанием давления на фронте замещения $2/3$.

На основе этих простейших случаев можно составить представление о составе колонок в случае замещения породы под воздей-

ствием растворов, пересыщенных некоторыми компонентами. При этом могут возникнуть, например, следующие колонки:



и так далее.

Пройдя через такую колонку, раствор оказывается насыщенным всеми минералами изменяемой породы и теми минералами, которые осадились в ее порах, так что он становится способным реагировать только с породами существенно различного минерального состава. Однако изменение температуры, давления и в особенности отстаивание из-за фильтрационного эффекта ряда компонентов растворов при фильтрации через породы восстанавливают способность растворов реагировать с породами. Поэтому случай раствора «произвольного» состава, конечным продуктом воздействия которого являются мономинеральные метасоматические породы, достаточно характерен.

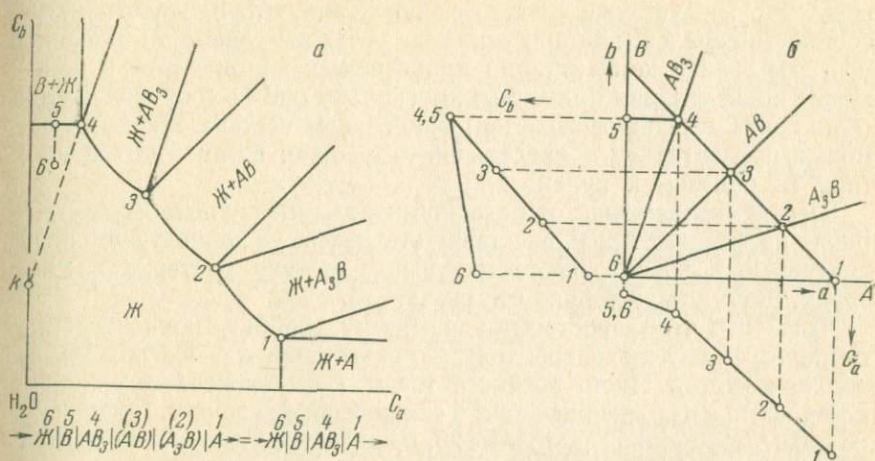
Перейдем к более сложному случаю колонок с серией реакционных минералов.

Как мы видели выше, при инфильтрационном метасоматозе переменность состава минералов, как правило, не проявляется (см. фиг. 3), т. е. изменение состава отдельных минералов вдоль колонки не имеет места. Поэтому первоначально мы будем иметь в виду только минералы постоянного состава, а лишь после этого обратимся к случаю минералов переменного состава.

Для упрощения мы допускаем также, что реакции замещения не сопровождаются увеличением давления на минералы. Это возможно в том случае, если в исходной породе имелись достаточные пустоты или если давление выравнивается переотложением добавочных «вполне подвижных» минералов. Для упрощения письма ниже мы не будем специально обозначать наличие пустот или вполне подвижных минералов.

Рассмотрим систему $H_2O - a - b$, в которой устойчивы минералы A, A_3B, AB, AB_3, B . Первоначально допустим, что концентрационная диаграмма этой системы имеет вполне симметричный в отношении a и b вид (фиг. 20, a). При построении диаграммы сделано допущение, что все точки составов растворов, насыщенных в отношении каждых двух из минералов данной серии, расположены на одной прямой (точки 1 — 4, фиг. 20, a). Это означает, что смешение каких-либо двух насыщенных растворов (составов промежуточных между точками 1 и 4) даст тоже насыщенный раствор.

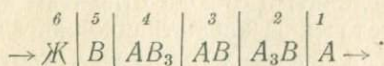
Пусть исходная порода сложена одним минералом A и на нее воздействует раствор с высокой концентрацией b (но все же недосыщенный минералом B) и с весьма низкой концентрацией компонента a (точка 6, фиг. 20, a). Как видно на фиг. 20, a , раствор точки 6 при растворении им минерала A , обогащаясь a , станет прежде



Фиг. 20. Симметричная система с серией двухкомпонентных минералов постоянного состава A , A_3B , AB , AB_3 , B (случай замещения породы, сложенной минералом A , под воздействием растворов с высокой концентрацией компонента b и низкой — компонента a с образованием колонки с зонами 1—6)

a — диаграмма $C_a - C_b$ для этого случая; b — диаграмма содержаний $a - b$, к бокам которой пристроены диаграммы $a - C_a$ (снизу) и $b - C_b$ (слева). С симметричностью системы связано выпадение зон A_3B и AB

всего пересыщенным минералом AB_3 с образованием реакционной зоны этого минерала. В общем случае можно предполагать, что между зоной исходной породы A и зоной AB_3 возникнут еще промежуточные реакционные зоны AB и A_3B . Вместе с тем раствор исходного состава b при растворении минерала AB_3 станет прежде всего пересыщенным минералом B , который даст дополнительную зону, подвергающуюся затем растворению. Эта зона B будет отсутствовать, если точка состава исходного воздействующего раствора будет расположена правее пунктирной линии 4 — k . Итак, возможно возникновение колонки с максимальным числом зон:



В каждой зоне концентрация компонентов в поровом растворе зависит от реакции замещения на тыловой ее границе. Так, на границе зон 3 и 4 идет реакция $AB \rightarrow AB_3$, с привнесом b и растворением a , в силу которой в зоне AB установится концентрация компонентов, отвечающая равновесию AB с AB_3 (точка 3), т. е. с максимальной концентрацией C_b и минимальной C_a , возможной для устойчивости минерала AB . Вообще, как общее правило, в поровых растворах каждой зоны должна устанавливаться концентрация, максимальная для привносимых и минимальная для растворяемых компонентов, совместимая с устойчивостью минералов данной

зоны. Это следует уже из того соображения, что при постоянстве состава минералов (или при узких пределах изменчивости их составов) повышение концентрации привносимых компонентов и понижение концентрации выносимых, поскольку оно не сопровождается (или почти не сопровождается) изменением состава твердых фаз, может продвигаться с предельной скоростью: $dx/dv = \varphi_i (\Delta C_i / \Delta l)$ (при Δl близком к нулю).

Перенумеровав зоны от исходной породы к зоне полного растворения цифрами от 1 до 6, расставим эти цифры на концентрационной диаграмме в точках, соответствующих составу раствора в этих зонах, имея в виду только что сказанное.

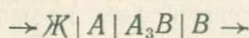
Для того чтобы построить диаграмму состав — концентрация, воспользуемся переходной диаграммой состава $a - b$ (фиг. 20, б, верхняя часть). Пусть абсцисса точки 1 изображает содержание компонента a в виде минерала A в единице объема зоны 1. Поскольку на концентрационной диаграмме 20, а показано, что при переходе от зоны 2 к зоне 1 состав раствора изменяется так, что $\Delta C_b = -\Delta C_a$ (так как наклон линии 1—2 равен 45°), то в таком же соотношении должно измениться и содержание компонентов a и b , т. е. направление отрезков между точками 1 и 2 на обеих диаграммах должно быть параллельным. Действительно, из основного уравнения (11) при $\varphi_a = \varphi_b$ следует: $\Delta C_a / \Delta C_b = a/b$. Содержание компонентов в зоне 2 определится пересечением этой линии (наклоненной к оси абсцисс под углом -45°) с линией A_3B (фиг. 20, б), наклон которой соответствует соотношению содержаний компонентов в минерале A_3B (для любой точки этой прямой ордината втрое меньше абсциссы в соответствии с соотношением компонентов в минерале A_3B). Соответственно таким соображениям находим точки составов зон 1—6 на фиг. 20, б.

Теперь спроектируем точки 1—6 (фиг. 20, б) на ось абсцисс и отсюда отложим книзу отрезки, пропорциональные концентрациям C_a в соответствующих зонах, используя для этого концентрационную диаграмму фиг. 20, а (равные абсциссам этих точек на концентрационной диаграмме фиг. 20, а). Точно так же точки 1—6 спроектированы на ось ординат, и отсюда отложены влево отрезки, равные ординатам этих точек на концентрационной диаграмме фиг. 20, а, изображающие C_b в поровых растворах соответствующих зон. Таким образом мы получили диаграмму состава a, b — концентрация C_a, C_b для данной инфильтрационной колонки.

Наклон прямых, соединяющих фигуративные точки зон на диаграммах $a - C_a$ и $b - C_b$ (фиг. 20, б), в соответствии с формулой (11) дает скорости их взаимного замещения. Поскольку в данном случае точки 2 и 3 ложатся на прямую 1—4, скорости замещения зоны 1 зонами 2 и 3 перекрываются скоростью замещения непосредственно зоной 4, т. е. ширина зон 2 и 3 (на фиг. 20, а в скобках) становится равной нулю, эти зоны выпадают, и колонка имеет вид $\rightarrow Ж | B | AB_3 | A \rightarrow$.

Если бы растворимость минерала AB была больше, то точки 2 и 3 на диаграммах фиг. 20, a и b отошли бы от прямой 1—4 в сторону более высоких концентраций, что было бы еще менее благоприятно для образования этих зон 2 и 3. Наоборот, при более низкой растворимости минерала AB точки 2 и 3 отошли бы от прямой 1—4 в сторону более низких концентраций, что обеспечило бы образование полной колонки, включающей зоны 2 и 3.

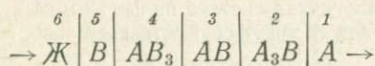
Для обратного процесса замещения породы, сложенной минералом B , раствором с высокой концентрацией a и низкой b мы вследствие симметричности исходной концентрационной диаграммы 20, a в отношении a и b получим аналогичный результат выпадения зон AB и AB_3 с образованием колонки:



Этот пример интересен тем, что здесь и при прямом и при обратном процессе замещения минералы промежуточного состава выпадают, в то время как при диффузионном процессе соответствующие им реакционные зоны обязательно возникают.

Для того чтобы в инфильтрационно-метасоматической колонке была представлена вся серия минералов промежуточного состава, необходимо одно из двух условий: 1) растворимость минералов промежуточного состава должна быть понижена сравнительно с минералами крайнего состава или 2) концентрационная диаграмма должна быть резко асимметричной, с растянутыми интервалами концентраций для минералов головных зон инфильтрационной колонки и сближенными для тыловых. Пример такой концентрационной диаграммы дан на фиг. 21, a с теми же минералами-соединениями, как на фиг. 20, a , и отличающейся от последней только асимметрией: расстояние между точками 1 и 2 здесь существенно больше, чем между 2 и 3, а последнее больше, чем между 3 и 4.

Пусть, как и ранее, порода, сложенная минералом A , замещается под воздействием раствора состава точки b . Используя переходную диаграмму составов $a - b$ (фиг. 21, b) и производя те же построения, что и в предыдущем примере, получим диаграмму состав породы a, b — концентрация раствора C_a, C_b (фиг. 21, $в$). На этой диаграмме точки 1—5 для компонента a расположатся на ломаной линии, наклон которой, наибольший для фронта замещения 1—2, для тыловых фронтов постепенно падает, а следовательно, и скорость продвижения соответствующих фронтов понижается. Это, конечно, повторяется и для компонента b в зонах от 1 до 4. Отсюда следует, что в инфильтрационной колонке будут представлены все минералы промежуточного состава, а именно:

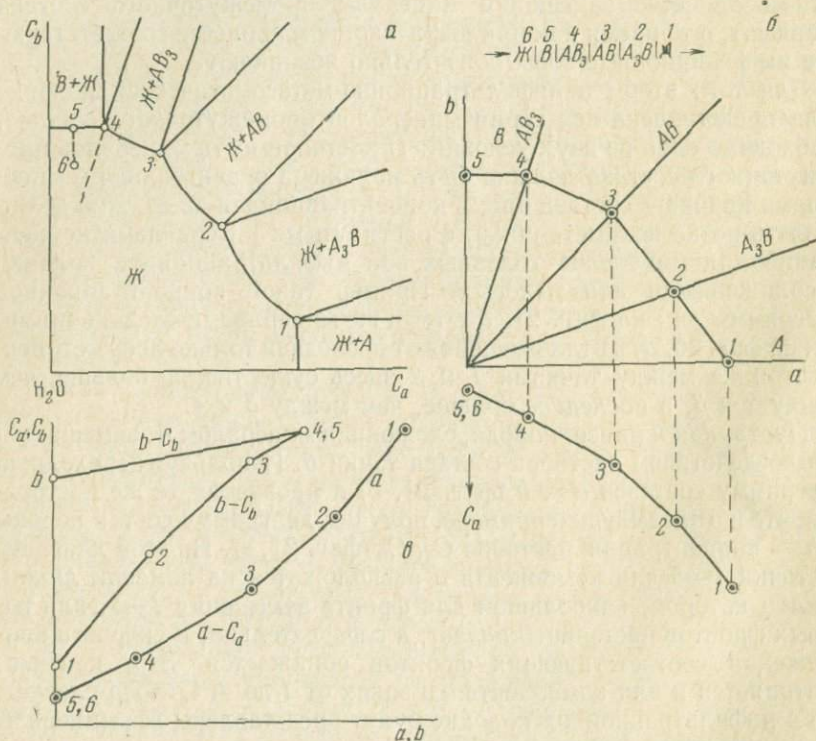


Если бы в той же системе, характеризуемой концентрационной диаграммой 21, a , шло обратное замещение минерала B , то было бы

неизбежным выпадение двух промежуточных зон, с образованием колонки типа $\rightarrow Ж | A | A_3B | B \rightarrow$, так как для образования зон AB и AB_3 условия здесь еще менее благоприятны, чем в случае симметричной концентрационной диаграммы фиг. 20, *a*.

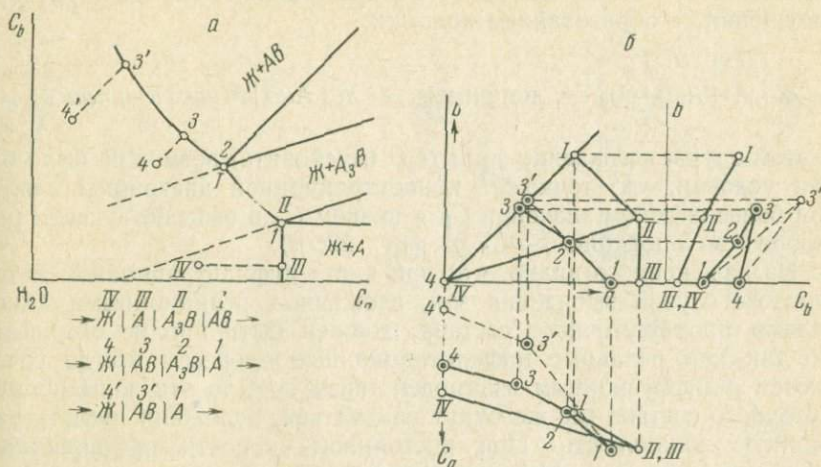
Эти соотношения остаются справедливыми в том случае, если максимальное число минеральных зон системы $a-b-H_2O$ не спускается ниже четырех. Эти четыре минерала определяют три фиксированные точки на концентрационной диаграмме (типа точек 1—4 на фиг. 20 и 21), от взаимного расположения которых зависит образование или выпадение минералов промежуточного состава.

Если число минералов реакционной серии меньше четырех, то концентрационная диаграмма дает меньше трех фиксированных



Фиг. 21. Система, аналогичная системе на фиг. 20, но асимметричная, в которой при замещении минерала A могут осуществляться зоны всех минералов промежуточного состава

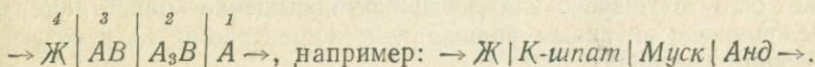
a — концентрационная диаграмма $C_a - C_b$; b — диаграмма содержаний $a - b$, с пристроенной снизу диаграммой $a - C_a$; a — диаграмма содержание a, b — концентрация C_a, C_b — для того же случая



Фиг. 22. Случай растворения с промежуточным образованием реакционных минералов и с обогащением компонентом, в отношении которого раствор недосыщен. В случае колонки $\rightarrow IV \text{ Ж} | III \text{ A} | II \text{ A}_3\text{B} | I \text{ AB} \rightarrow$ растворение сопровождается обогащением в промежуточных зонах II и III перемещенным компонентом a . В колонках 1:2:3:4 и 1':2':3':4' при растворении A происходит обогащение компонентом b ; a — концентрационная диаграмма; b — диаграмма содержаний $a-b$, к которой справа пристроена диаграмма C_b-b , снизу диаграмма $a-C_a$

точек и образование или выпадение реакционных зон зависит от состава воздействующего раствора. Рассмотрим случай образования колонки из трех реакционных минералов, например, A , A_3B , AB . Этими минералами могут быть, например, A — андалузит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (или каолинит, пирофиллит и пр.), A_3B — мусковит ($\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) и AB — калиевый полевшпат (К-шпат $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), если компонента a обозначает Al_2O_3 , а b — K_2O при наличии избыточного кремнезема.

Возможные случаи инфильтрационных колонок для систем такого типа могут быть истолкованы при помощи концентрационной диаграммы фиг. 22, a и соответствующих ей диаграмм состава $a-b$ и диаграмм $a-C_a$ и $b-C_b$ (фиг. 22, b), метод построения которых рассмотрен выше. Фигуративные точки с цифрами 1—4 соответствуют случаю образования колонки



Однако в случае более низкой концентрации C_a в воздействующем растворе (точка 4') в зоне AB концентрация C_b повысится (точка 3', фиг. 22, a , b), и зона минерала A_3B (мусковита) исчезнет, так как фронт замещения $A \rightarrow AB$ будет продвигаться быстрее, чем фронт

замещения $A \rightarrow A_3B$. Цифры I—IV представляют случай обратного замещения, с образованием колонки:

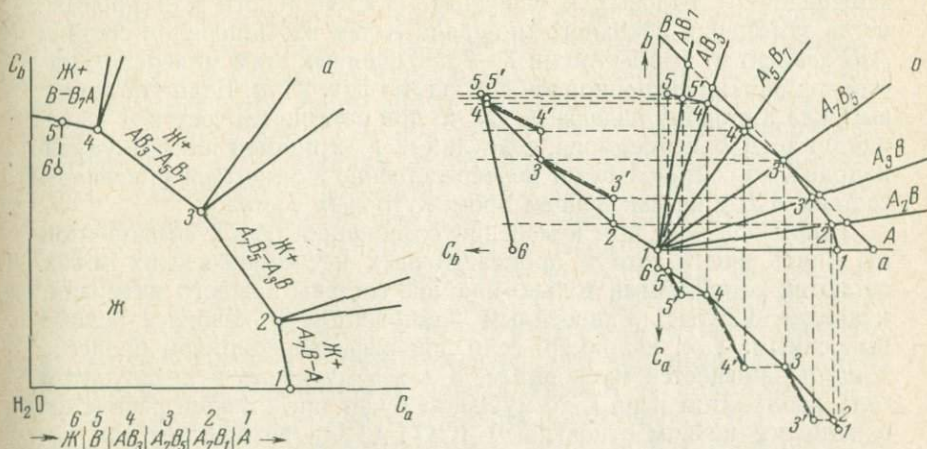
$$\begin{array}{c|c|c|c} IV & III & II & I \\ \rightarrow Ж & A & A_3B & AB \rightarrow, \text{ например, } \rightarrow Ж | \text{Анд} | \text{Муск} | \text{К-шпат} \rightarrow. \end{array}$$

В этом случае выпадение зоны A_3B (мусковита) возможно было бы при условии, что точка II концентрационной диаграммы лежит при более высоком значении C_b и низком C_a в воздействующем растворе (см. проекцию $b-C_b$ на фиг. 22, б).

Из изложенного видно, что при чисто инфильтрационном метасоматозе случай выпадения зон, сложенных реакционными минералами промежуточного состава, должен быть вполне обычным. Но так как реальные инфильтрационные процессы всегда сочетаются с диффузионным взаимодействием зон, то эти зоны промежуточного состава все же будут намечаться, осложняя инфильтрационную зональность. При постоянной скорости просачивания растворов ширина инфильтрационных зон будет увеличиваться пропорционально времени, а ширина диффузионных — пропорционально корню квадратному из времени, т. е. медленнее, так что по мере разрастания колонки дополнительные диффузионные зоны будут стусшеываться.

В случае колонки с зонами, обозначенными цифрами I—IV (фиг. 22, а, б), интересно следующее. На минерал AB (например, К-шпат) воздействует раствор, в котором концентрация обоих компонентов a и b (Al_2O_3 и K_2O) ниже, чем в поровом растворе породы AB , так что должно произойти полное растворение обоих компонентов. Тем не менее, поскольку разность $C_b^I - C_b^{IV}$ больше, чем соответствующая разность для компонента a , растворение AB приводит к образованию зон A_3B (мусковит) и A (андалузит, каолинит) с повышенным содержанием a в породе (см. проекцию $a-b$ на фиг. 22, б) и с повышенной его концентрацией в поровых растворах. Здесь опять мы видим пример обогащения компонентом a , перемещенным из зоны полного растворения IV. Так, при грейзенизации полевошпатовых пород кварц-мусковитовый грейзен часто оказывается обогащенным глиноземом сравнительно с исходной полевошпатовой породой, хотя конечной стадией процесса является образование мономинеральных кварцевых пород с полностью вынесенным глиноземом. Повышение концентрации C_a в зонах A_3B и A здесь вызвано более быстрым выщелачиванием b и поэтому может быть обозначено как «пассивное повышение концентрации», обусловленное активным понижением концентрации C_b в воздействующих растворах.

Исчезновение переменности состава минералов в условиях инфильтрационного метасоматоза мы устанавливали на примере минералов системы $a-f$ при условии постоянного содержания a (см. фиг. 3 и 4). Эти же выводы можно получить при изменении со-



Фиг. 23. Концентрационная диаграмма (а) системы $a - b$ с серией двухкомпонентных минералов переменного состава, проекции содержаний компонентов $a - b$ (б) с соответствующими проекциями $a - C_a$ (снизу) и $b - C_b$ (слева) для той же системы, что на фиг. а (для случая инфильтрационного замещения минерала А с образованием серии реакционных минералов)

Из проекций фиг. б видно, что в инфильтрационной колонке переменность составов минералов теряется и осуществляются только крайние их составы (неустойчивые составы обозначены цифрами с индексами — 3', 4', 5')

держаний обоих компонентов. Так, на фиг. 23, а, б имеется в виду серия минералов переменного состава ($A_7B - A$, $A_7B_5 - A_3B$, $AB_3 - A_5B_7$, $B - B_7A$). Для концентрационной диаграммы фиг. 23, а мы приняли симметричное строение. Пусть исходная порода сложена минералом А, не содержащим b (точка 1 на фиг. 23, а и б), и на нее воздействует раствор с низкой концентрацией C_a , близкий к насыщению минералом В (точка б, фиг. 23, а, б). Используя переходную диаграмму составов $a - b$, согласно изложенному выше методу, мы можем получить диаграмму $a - C_a$ и $b - C_b$ (фиг. 23, б). Условие постепенного выполаживания соединительных линий на диаграмме $a - C_a$ (а следовательно, и на диаграмме $b - C_b$) от передовых фронтов замещения к тыловым будет удовлетворять колонка:

$$\rightarrow \text{Ж} \left| \begin{array}{c} 6 \\ 5 \\ 4 \\ 3 \\ 2 \\ 1 \end{array} \right| \text{В} \left| \begin{array}{c} 5 \\ 4 \\ 3 \\ 2 \\ 1 \end{array} \right| \text{AB}_3 \left| \begin{array}{c} 3 \\ 2 \\ 1 \end{array} \right| \text{A}_7\text{B}_5 \left| \begin{array}{c} 2 \\ 1 \end{array} \right| \text{A}_7\text{B}_1 \left| \begin{array}{c} 1 \end{array} \right| \text{А} \rightarrow$$

Отрезки прямых 3—3', 4—4'; 5—5', проведенные на диаграммах $a - C_a$ и $b - C_b$ (фиг. 23, б) двойными линиями (простой и прерывистой), относятся к тем составам переменных минералов, которые в условиях инфильтрационной колонки неустойчивы из-за недостаточной скорости замещения ими минералов передних зон: образование их нарушало бы возрастание скорости продвижения фронтов

замещения от тыловых к передним. Постепенность или прерывность замещения исходного минерала A тем же минералом состава A_7B зависит от формы линии 1—2 насыщенных этим минералом растворов на концентрационной диаграмме фиг. 23, *a*. Если эта линия выпукла в сторону падающей C_a , то при замещении состав A изменяется до A_7B непрерывно, если линия 1—2 прямая или выпуклая направо, то состав A будет непосредственно замещаться минералом состава A_7B с исчезновением промежуточных составов.

Таким образом, при изменении содержания обоих компонентов мы опять видим, что в промежуточных метасоматических зонах остаются устойчивыми только крайние составы каждого минерала, наиболее богатые привносимым компонентом и наиболее бедные выносимым. Так, например, если при инфильтрационном процессе K -шпат замещается мусковитом, а далее мусковит — андалузитом (или каолинитом и пр.), то мусковит будет представлен разностью с наиболее низким отношением $K_2O : Al_2O_3$, возможным для мусковита в данных условиях температуры. Наоборот, при замещении андалузита (или каолинита и пр.) мусковитом и затем K -шпатом, мусковит должен обладать максимальной величиной отношения $K_2O : Al_2O_3$ при неустойчивости других его разностей. Для проверки этого вывода нужны специальные исследования.

7. Изобарическая метасоматическая зональность

В рассмотренных случаях метасоматоза при постоянстве объема пород в разных зонах может развиваться разное давление на минералы. Различие давлений может привести к механическим перемещениям минералов, выравнивающим градиенты давления. Крайним будет тот случай, когда в результате механических перемещений будет поддерживаться постоянство давления на минералы во всех зонах замещения. Поскольку минералы плотнее водного раствора, давление на минералы всегда должно хоть немного превышать давление на поровый раствор. В число факторов равновесия такой системы вместо объема породы будет входить давление на минералы, постоянное для всей колонки. Давление жидкости также остается фактором равновесия.

Замена экстенсивного фактора объема V породы на интенсивный фактор давления на минералы p_M влечет за собой уменьшение максимального числа сосуществующих минералов. Это означает отсутствие «избыточных вполне подвижных минералов», могущих осаждаться по мере падения давления в породе, минералы которой подвергаются растворению. При изобарическом процессе уменьшение давления при растворении минералов породы или при их замещении минералами, занимающими меньший объем, вызывает уменьшение объема изменяемой породы вследствие механического сжатия (метасоматическая «контракция» или «усадка»). Метасоматическая усадка особенно широко развита в корях выветривания (на-

пример, при образовании богатых мармитовых руд Кривого Рога). Здесь гипергенное выщелачивание кварца из железистых кварцитов повлекло за собой усадку (сближение) мармитовых зерен породы, слежавшихся в сплошную рудную массу. Метасоматическая контракция встречается и при эндогенных процессах, хотя здесь она имеет меньший размах, чем при гипергенных. Такова, например, контракция при десиликации пегматитов и других полевошпатовых пород, залегающих в доломитах или гипербазитах, приводящая к значительному обогащению усевшейся породы остаточным глиноземом. Так, при замещении гранитных пегматитов, залегающих в доломитах, лазуритовыми и подобными им породами содержание глинозема на единицу объема в результате усадки десицифицированной породы повышается в 2—2,5 раза из-за соответствующего сжатия (Коржинский, 1947а). Контракцию при эндогенной десиликации железистого кварцита описал также А. А. Глаголев (1957).

При изохорическом процессе весьма характерен случай, когда растворение одних минералов вызывает выпадение из раствора других в силу одного понижения давления на минералы при растворении. При изобарическом процессе это невозможно. Растворение минерала A может вызвать осаждение минерала Q только в том случае, если изменение концентрации раствора, вызванное растворением A , понижает растворимость минерала Q . Такому случаю соответствует концентрационная диаграмма фиг. 14, рассмотренная ранее. В случае изохорического процесса, как мы видели, может возникнуть колонка: $\rightarrow Ж | Q | A + Q | A + Ж \rightarrow$ с повышенным давлением в зоне $A + Q$. Повышенное давление здесь возникает потому, что при вступлении растворов в зону A растворимость Q сильно понижается. Равнообъемное замещение A оставляет раствор пересыщенным минералом Q , вследствие чего он может еще выполнять пустоты в породе A и повышать таким образом давление в зоне $A + Q$. В изобарических условиях пустот в породе A не будет, а на фронте замещения A будет осажаться весь избыток Q . Если объем осаждаемого Q превышает объем растворяемого A , то произойдет механическое расширение зоны минерала Q . Таким образом возникнет более простая колонка $\rightarrow Ж | Q | A \rightarrow$ с концентрациями порового раствора, соответствующим точкам 3 и 1 на фиг. 10.

Как мы увидим далее, при диффузионных процессах химическое взаимодействие компонентов в растворе не может вызвать осаждения минералов. Осаждение нереакционных минералов посредством диффузии возможно только при наличии градиента давления, который может обусловить градиент химического потенциала компонента. Отсюда видно, что при изобарическом диффузионном процессе осаждение минералов, в частности импрегнация рудными минералами, невозможна.

Остальные случаи инфильтрационной и диффузионной метасоматической зональности, при которых градиенты давления не имеют значения, остаются в силе и для изобарических условий.

ИНФИЛЬТРАЦИОННЫЙ МЕТАСОМАТОЗ ПРИ НАЛИЧИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

1. Инфильтрация раствора постоянного состава

Рассмотрим случай, когда падение температуры и давления вдоль потока растворов существенно изменяет растворимость минералов. В частности, падение давления с приближением к поверхности может вызвать дегазацию растворов, в особенности потерю ими CO_2 , что может существенно отразиться на растворимости некоторых минералов (например, карбонатов). Поскольку градиенты температуры и давления вызывают аналогичные явления зональности, мы для краткости ниже будем говорить преимущественно о градиенте температуры, подразумевая возможность одновременного воздействия градиентов и температуры и давления.

В этой главе мы будем иметь в виду случаи: 1) когда температура T и давление p — функции расстояния и не изменяются со временем; 2) растворимости минералов породы определяются T и p , т. е. также являются функциями одного расстояния; допускается, что растворимость одного минерала не зависит от концентрации в растворе других минералов; 3) когда в начальном сечении колонки ($x = 0$) раствор находится в равновесии с породой и начинает реагировать с ней лишь по мере просачивания, в силу изменения T и p .

Сравнительно с ранее рассмотренными случаями здесь прибавляются два новых параметра — T и p , но также и два новых уравнения связи их с расстоянием x . Поэтому по-прежнему в качестве независимых остаются только две переменные — x и v . В отличие от ранее рассмотренных случаев, в которых градиентами T и p можно было пренебречь, здесь x и v нельзя заменить их отношением x/v , так как ряд параметров зависит от x , а не от x/v .

По мере просачивания раствора его T и p изменяются, а потому с изменением x изменяются растворимости минералов, т. е. должно происходить их растворение или осаждение. Мы рассмотрим поведение компонента i на протяжении зоны, в которой он входит в состав породы в виде отдельного минерала l . В этом случае $C_i = C_i^H = f_{T,p} = f_x$, причем C_i и $\partial C_i / \partial v$ не зависят от v . Следовательно, член $P \partial C_i / \partial v = 0$ и основным уравнением инфильтрационной ко-

лонки вместо уравнения (2) в главе II остается уравнение

$$\frac{\partial i}{\partial v} = -\varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x}. \quad (1)$$

Интегрируя уравнение (1) по v при постоянном x , получим:

$$i - i_0 = -\varphi_i v \frac{\partial C_i}{\partial x}. \quad (2)$$

Дифференцируя (2) по x , получим:

$$\frac{\partial i}{\partial x} = -\varphi_i v \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}. \quad (3)$$

Для сечения с постоянным i из тождества $di \equiv (\partial i/\partial x) dx + (\partial i/\partial v) dv$, принимая во внимание (1) и (3), имеем:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_i = -\frac{\partial i}{\partial x} : \frac{\partial i}{\partial v} = -v \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} : \frac{\partial C_i}{\partial x}. \quad (4)$$

Допустим теперь, что зависимость растворимости C_i^H от x линейна:

$$C_i^H = K_1 x + K_2; \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = K_1; \quad \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 0.$$

Тогда, согласно формулам (1), (3) и (4),

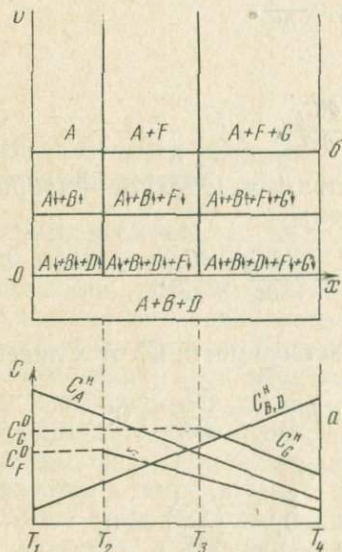
$$\left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_x = -\varphi_i K_1, \quad \left(\frac{\partial i}{\partial x}\right)_v = 0, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_i = 0,$$

т. е. содержание компонента-минерала I в породе по мере просачивания раствора будет постепенно уменьшаться (при K_1 положительном) или возрастать (при K_1 отрицательном), причем в каждый данный момент содержание его в породе во всех сечениях колонки будет одинаковым. Соответственно на диаграмме $x - v$ (фиг. 24, б) линии равного содержания компонента i изобразятся горизонтальными прямыми (наклон линий равного содержания на диаграмме $x - v$ дается производной $(dv/dx)_i$).

Пусть, например, исходная порода сложена тремя минералами A, B, D , в отношении которых втекающий раствор с самого начала насыщен. Вследствие наличия градиента падающей температуры T (и давления p) растворимость этих минералов с расстоянием x изменяется, понижаясь для C_A^H и повышаясь для C_B^H, C_D^H (фиг. 24, а). Тогда по мере просачивания раствора минерал A будет осаждаться, а минералы B и D растворяться (фиг. 24, б). Пусть в растворе содержится также минерал F , растворимость которого с понижением T, p падает так, что на изотерме T_2 раствор становится насыщенным в отношении F и далее должен его осаждать. Аналогично, с изотермы T_3 начинает осаждаться минерал G (фиг. 24). Схема осложняется тем, что после заполнения пустот давление на минералы

повышается, и это изменяет их растворимости. Поэтому дальнейшее протекание раствора может изменить колонку $\rightarrow A | A + F | A + F + G \rightarrow$, показанную на фиг. 24.

Для разных минералов зависимость растворимости от давления на них и от температуры может быть различной, поэтому в одних случаях конечным продуктом может быть мономинеральная порода



Фиг. 24. Инфильтрационное изменение минерального состава пород при наличии температурного градиента, изменяющего растворимости компонентов

a — исходное допущение об изменении растворимости компонентов по мере падения температуры с расстоянием от T_1 до T_4 ; *b* — соответствующее допущению фиг. *a* изменение минерального состава породы по мере возрастания объема v просочившегося раствора. Стрелки, направленные книзу, обозначают осаждение минерала, направленные вверх — растворение

A для всех зон, а в других возможно образование колонки типа $\rightarrow A | F \rightarrow$ или $\rightarrow A | F | G \rightarrow$.

Пусть теперь зависимость C_i^H от расстояния x при данных градиентах T и p выразится уравнением второй степени:

$$C_i^H = K_1 x^2 + K_2 x + K_3. \quad (5a)$$

Тогда

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = 2K_1 x + K_2; \quad \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 2K_1; \quad (5б)$$

$$\frac{\partial i}{\partial v} = -\varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = -\varphi_i (2K_1 x + K_2). \quad (5в)$$

Интегрируя последнее уравнение и имея в виду независимость в данном случае $\partial C_i / \partial x$ от v , получим:

$$v = \frac{-(i - i_0)}{\varphi_i (2K_1 x + K_2)}. \quad (6)$$

Отсюда

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_i = \frac{2(i - i_0)K_1}{\varphi_i(2K_1x + K_2)^2}, \quad (7a)$$

$$\frac{d^2v}{dx^2} = \frac{-8(i - i_0)K_1^2}{\varphi_i(2K_1x + K_2)^3}. \quad (7b)$$

В зависимости от знаков K_1 и K_2 возможны четыре случая.

1. Случай $K_1 > 0, K_2 > 0$.

В этом случае с возрастанием x растворимость минерала неуклонно возрастает (5а) и, следовательно, происходит его растворение с постепенным уменьшением содержания i в породе. Как видно из уравнения (6), при $x > 0$ и $v > 0$ в этом случае $i < i_0$. На диаграмме $x - v$ (фиг. 25, б) в соответствии с уравнениями (7а) и (7б) построены линии равных содержаний i . Чем больше x , тем быстрее происходит растворение I . Фиг. 25, а показывает соответствующее возрастание растворимости C_i^H с расстоянием x .

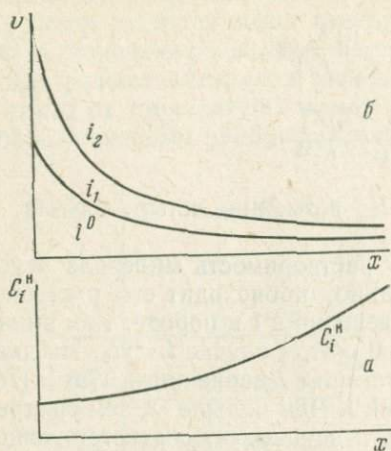
2. Случай $K_1 < 0, K_2 < 0$.

В этом случае с расстоянием растворимость C_i^H минерала падает, что приводит к постепенному осаждению минерала I . Линии равных содержаний на диаграмме $x - v$ в соответствии с уравнениями (7а) и (7б) имеют такие же направления, как в предыдущем случае (фиг. 25, б), однако в этом случае вышележащие линии будут соответствовать более высоким содержаниям i ($i_2 > i_1 > i_0$).

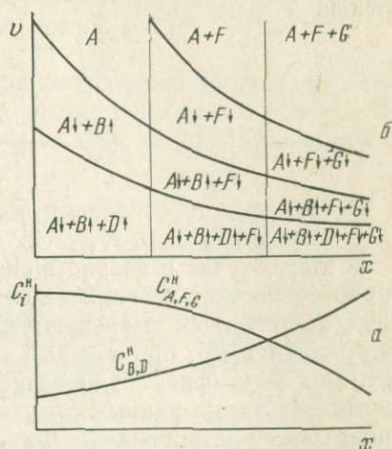
Если с расстоянием x под влиянием градиентов T, p растворимость минералов B и D породы повышается, а минерала A породы и «рудных» минералов F и G понижается, то могут возникнуть соотношения типа представленных на диаграмме $x - v$ (фиг. 26, а, б). Порода, сложенная первоначально минералами $A + B + D$, постепенно превращается в мономинеральную породу из минерала A . Одновременно в зонах более низких T и p в породе появляется вкрапленность минералов F и G , которая по мере просачивания раствора становится все более густой, и при достаточном объеме просочившегося раствора могут возникнуть зоны, сложенные одними жильными или рудными минералами F и G . Растворение A в этих зонах может быть вызвано повышением давления на минералы, которое вызывается осаждением минералов F и G .

3. Случай $K_1 > 0, K_2 < 0$.

В этом случае направление процесса зависит от величины x . При $x < -K_2/2K_1$ растворимость минерала I с расстоянием уменьшается ($\partial C_i^H/\partial x = 2K_1x + K_2 < 0$), т. е. из насыщенного раствора происходит его осаждение. При $x > -K_2/2K_1$ растворимость C_i^H с расстоянием повышается, т. е. происходит растворение I . Как видно из уравнения (5в), при $0 < x < -K_2/2K_1$ имеем $di/dv > 0$, т. е. с увеличением v содержание i возрастает. При $x > -K_2/2K_1$ имеем $di/dv < 0$, т. е. i уменьшается с возрастанием v .



Фиг. 25. Случай инфильтрации, при которой вследствие наличия температурного градиента растворимость минерала I с расстоянием x повышается по закону $C_i^n = K_1 x^2 + K_2 x + K_3$ при K_1 и K_2 положительных (а), и изменение содержания компонента i с расстоянием по мере просачивания раствора в породе, содержащей избыток минерала I (б)



Фиг. 26. Под воздействием температурного градиента растворимость минералов B, D с расстоянием x повышается, а минералов A, F, G понижается по закону $C_i^n = K_1 x^2 + K_2 x + K_3$, где K_1 и K_2 оба либо положительны, либо отрицательны (а); б — изменение минерального состава пород на диаграмме расстояние x — объем просочившегося раствора v

В соответствии с уравнениями (7а) и (7б) на фиг. 27 дано направление линий равных содержаний i в породе на диаграмме $x-v$, причем $i_4 > i_3 > \dots > i_0 > \dots > i_{-4}$.

4. Случай $K_1 < 0, K_2 > 0$.

Это случай обратный предыдущему. Растворимость минерала I по мере просачивания раствора сначала повышается (I растворяется), а затем понижается (I осаждается). На диаграмме $x-v$ для этого случая линии равного содержания i имеют такие же направления, как на фиг. 27, только в левой части диаграммы $x < -K_2/2K_1$ повышение v приводит к понижению i , а в правой — к повышению.

Смену растворения осаднением лучше рассматривать при помощи тригонометрических функций. Пусть вследствие градиентов T и p зависимость растворимости C_i^n от расстояния выражается формулой

$$C_i^n = C_i^0 + K \left(1 - \cos \frac{2\pi l}{l} x \right). \quad (8)$$

Здесь l — расстояние x до изотермы, на которой растворимость воз-

вращается к первоначальной величине C_i^0 . Далее

$$\frac{dC_i^H}{dx} = K \frac{2\pi}{l} \sin \frac{2\pi}{l} x, \quad (9)$$

$$\frac{d^2C_i^H}{dx^2} = K \left(\frac{2\pi}{l}\right)^2 \cos \frac{2\pi}{l} x, \quad (10)$$

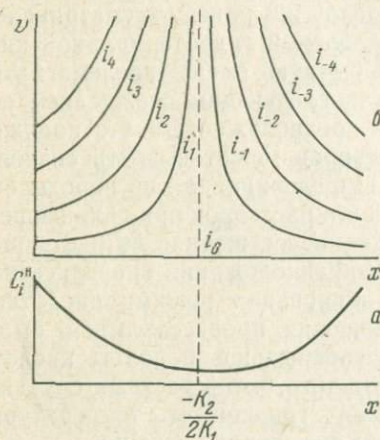
$$\frac{\partial i}{\partial v} = -\varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = -\varphi_i K \frac{2\pi}{l} \sin \frac{2\pi}{l} x.$$

Интегрирование последнего уравнения по v дает:

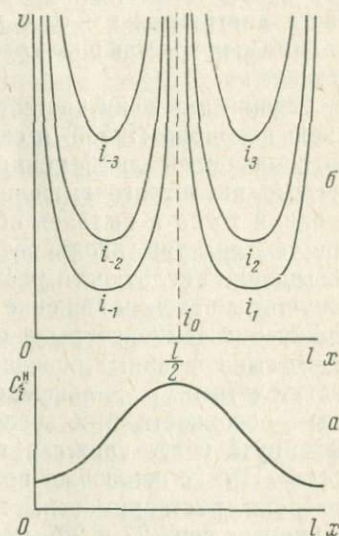
$$v = \frac{-(i - i_0)}{\varphi_i K \frac{2\pi}{l} \sin \frac{2\pi}{l} x}. \quad (11)$$

Дифференцируя по x , получим:

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_i = \frac{(i - i_0) \cos \frac{2\pi}{l} x}{\varphi_i K \sin^2 \left(\frac{2\pi}{l} x\right)}. \quad (12)$$



Фиг. 27. С расстоянием растворимость минерала I изменяется по закону $C_i^H = K_1 x^2 + K_2 x + K_3$ при $K_1 < 0$, а $K_2 > 0$ (а). При просачивании через породу с избытком минерала I его содержание будет изменяться, как показано на диаграмме $x - v$ (б), где содержания $i_4 > i_3 > \dots > i_0$



Фиг. 28. Растворимость минерала I изменяется с расстоянием под влиянием температурного градиента по закону $C_i = C_i^0 + K(1 - \cos 2\pi x/l)$ (а). Диаграмма $x - v$ (б) дает изменение содержания i при просачивании раствора через породу с избытком компонента i , причем при $x < l/2$ происходит выщелачивание i , а при $x > l/2$ — его осаждение

Эти уравнения, в особенности (11), дают возможность построить линии равных содержаний i на диаграмме $x - v$ (фиг. 28). В рассматриваемом случае в интервале $0 < x < l/2$ растворимость минерала I с расстоянием возрастает, что приводит к постепенному уменьшению его содержания в породе ($i_{-3} < i_{-2} < i_{-1} < i_0$), наиболее интенсивному в сечении $x = l/4$.

В сечении $x = l/2$ содержание i остается неизменным. В интервале $l/2 < x < l$ содержание i по мере возрастания объема v просочившегося раствора постепенно возрастает, наиболее сильно в сечении $x = 3/4 l$. Так как концентрации раствора в точках $x = 0$ и $x = l$ одинаковы, то действие потока растворов в этом случае сводится к переотложению компонента i с выщелачиванием его из левой части колонки и отложением всего растворенного количества в правой части колонки.

Если в уравнении (8) K отрицательно, то, наоборот, в левой части колонки из насыщенных растворов должно происходить осаждение минерала I , а в правой части — его растворение. Направления линий равного содержания $(dv/dx)_i$ будут, согласно приведенным формулам, такими же, как на фиг. 28, с тем различием, что в левой части диаграммы $x - v$ с увеличением v мы будем переходить к линиям с возрастающим содержанием i , а в правой части — с убывающим.

Случай инверсии растворимости (фиг. 28) ранее рассматривался мною подробно (1953б) в связи с проблемой гидротермальной кислотно-основной дифференциации. Обычную смену послемагматического кислотного выщелачивания последующим осаждением оснований тогда я пытался объяснить предположением, что понижение температуры вдоль потока растворов может вызвать сначала повышение кислотности раствора с выщелачиванием из породы оснований, а потом понижение кислотности растворов при дальнейшем понижении температуры и соответственно осаждение из растворов ранее выщелоченных оснований. Эти предположения оказались недостаточными. В дальнейшем для объяснения режима кислотности — основности при послемагматических процессах мною была выдвинута более сложная гипотеза «опережающей волны кислотности». Это не исключает возможности того, что в частных случаях инверсия растворимости, вызываемая градиентом температуры (случай на фиг. 27 и 28), может иметь некоторое значение.

Мы рассматривали здесь только простейший случай, когда изменение температуры вызывает только либо растворение, либо осаждение одного из минералов породы. Вместе с тем понижение растворимости компонента раствора может вызвать образование в породе реакционных минералов, все более богатых данным компонентом; обратное происходит при повышении растворимости (т. е. при понижении коэффициента активности в растворе).

Как мы видели выше, при инфильтрационном метасоматозе, не связанном с градиентами температуры и давления, замещение идет

на резких фронтах, на каждом из которых один из минералов исходной породы замещается полностью. В отличие от этого при замещении, вызванном наличием градиентов вдоль потока раствора, отложение или растворение минералов происходит постепенно. Таким образом можно объяснить некоторые случаи импрегнации пород рудными или жильными минералами. В зонах медленного просачивания растворов импрегнация может быть весьма рассеянной, тогда как в зонах трещиноватости, с большой мощностью потока, замещение может быть мономинеральным (фиг. 24, б и 26, б).

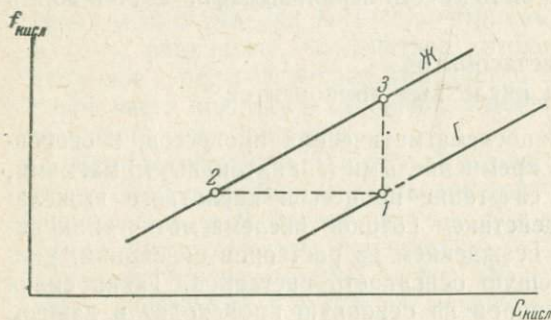
2. Инфильтрационный метасоматоз при прохождении волны кислотных компонентов

Характернейшей чертой послемагматических процессов, в особенности связанных с более кремнекислыми (гранитоидными) магмами, является закономерное сочетание процессов кислотного выщелачивания пород под воздействием потоков послемагматических растворов с последующим осаждением из растворов оснований, указывающим на возрастающую основность растворов. Такая смена кислотной реакции растворов на основную происходит в каждом сечении потока послемагматических растворов. При этом в зонах, прилежащих к контактам массивов, в целом преобладает кислотное выщелачивание при подчиненном последующем осаждении оснований, тогда как с удалением от контактов кислотное выщелачивание ослабевает, и в удаленных (телетермальных) месторождениях осаждение резко преобладает над предшествующим выщелачиванием.

Для объяснения этих явлений мною (19576) была выдвинута гипотеза «опережающей волны кислотности» в потоках послемагматических растворов. Она заключается в следующем. При кристаллизации магмы остаточные растворы обогащаются кислотными компонентами. В потоке трансмагматических, а затем послемагматических растворов эти кислотные компоненты фильтруются через поры горных пород и вдоль закрытых трещин быстрее, чем основные компоненты раствора, так как для кислотных компонентов фильтрационный эффект незначителен или отсутствует, тогда как для основных компонентов коэффициент фильтрационного эффекта может значительно отличаться от единицы, т. е. основные компоненты отстают при фильтрации раствора от кислотных. Поэтому при кристаллизации магмы в потоке восходящих растворов возникает «волна» повышенной концентрации кислот (HCl , HF , H_2S , H_2SO_4 , CO_2 , SO_2 , и др.), которая перемещается вдоль потока растворов примерно со скоростью просачивания растворителя, опережая основные компоненты раствора.

Вместе с тем геологические данные показывают, что интенсивность воздействия кислотных компонентов, выделяющихся при кристаллизации магмы, первоначально возрастает с удалением

от магматического очага и, следовательно, с охлаждением. Эта общая закономерность может быть объяснена конденсацией и уплотнением послемагматических растворов. Рассмотрим двухфазовую систему жидкий раствор — газ. При равновесии фугетивность (эффективное парциальное давление) летучих кислот в газе и жидкости будет одинаковой, тогда как концентрация кислоты в газовой фазе (точка 1 на фиг. 29) будет больше, чем концентрация ее в жидком растворе (точка 2). В обеих фазах фугетивность кислоты растет с повышением



Фиг. 29. Схема соотношений между концентрацией и фугетивностью летучих кислот в жидком водном растворе (Ж) и в равновесном с ним паре (Г)

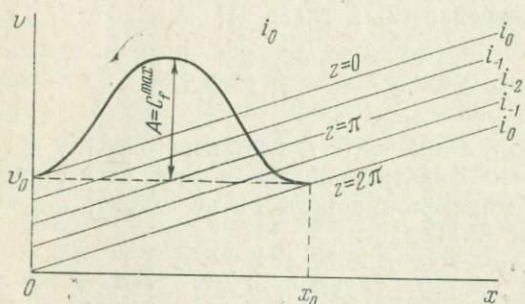
В паре при той же фугетивности летучих кислот концентрация их выше, поэтому при сгущении пара в жидкость фугетивность кислот должна возрасти

ее концентрации, как показано на фиг. 29 наклонными линиями. При понижении температуры должна происходить конденсация газа с повышением концентрации кислоты в жидком растворе, что может привести к повышению его кислотности. Как наглядно показано на фиг. 29, конденсация летучей кислоты с сохранением ее концентрации сама по себе должна была бы повысить ее фугетивность (переход от точки 1 к точке 3). Но одновременно понижение температуры вызывает понижение фугетивности всех компонентов жидкого раствора, что на фугетивности кислоты сказывается в меньшей степени, так как одновременно происходит повышение ее концентрации в жидкой фазе в связи с конденсацией.

Аналогичное относительное повышение фугетивности кислот должно происходить и при охлаждении растворов, близких к кипению, поскольку в них имеются микроучастки жидкообразного и газообразного состояния. При охлаждении таких растворов происходит их уплотнение с постепенным исчезновением участков газообразного состояния, что, согласно сказанному выше, должно сопровождаться повышением концентрации и активности кислот в жидкообразных участках. Поскольку это повышение активности происходит при постоянной суммарной концентрации кислот в таком микрогетерогенном растворе, можно говорить о повышении коэффициентов активности летучих кислот при охлаждении и уплотнении такого микрогетерогенного раствора.

Геологические данные приводят к заключению, что максимальная активность волны кислотности достигается при некоторых средних температурах, тогда как дальнейшее понижение температуры при-

водит к понижению активности кислот. Возможно, что это вызывается постепенным рассеянием кислотных компонентов волны в боковых породах. Но возможно также, что коэффициенты активности кислот в природных сложных растворах достигают максимума в среднетемпературных условиях и дальнейшее понижение температуры вызывает их понижение.



Фиг. 30. Диаграмма расстояние x — объем просочившегося раствора v для случая прохождения волны кислотных компонентов с постоянной активностью в максимуме

Линия $z = 2\pi$ фронт волны, $z = 0$ — тыл волны. При прохождении волны среднее содержание основного компонента i в породах сначала понижается до i_{-2} , а затем восстанавливается до i_0 . Результатом прохождения волны кислотности может быть сегрегация оснований в породах

Первоначально мы рассмотрим более простой случай прохождения волны кислотных компонентов при отсутствии температурного градиента или при условии независимости активности кислот от температуры, а затем более сложный случай переменного коэффициента активности кислот.

а) Волна кислотности при постоянстве коэффициентов активности. Здесь рассматривается случай, когда растворимость основного компонента C_i^H зависит только от концентрации кислотного компонента f , изменяющейся в силу прохождения волны кислотности.

Допустим для определенности, что волна кислотных компонентов определяется формулой:

$$C_f = \frac{A}{2} (1 - \cos z); \quad z = \frac{2\pi}{kv_0} [x - k(v - v_0)], \quad (13)$$

где x — расстояние от источника волны кислотности; $k = x/v$ — скорость продвижения волны, v — объем просочившегося раствора, v_0 — объем раствора, вмещающего волну кислотности. При $x = kv$ имеем $z = 2\pi$, что представляет передний фронт волны

кислотности; при $x = k(v - v_0)$ имеем $z = 0$, что представляет тыл волны. Мы рассматриваем только одну волну, полагая, что при $z \gg 2\pi$ и $z \ll 0$ также $C_f = 0$; A — максимальная концентрация кислоты в волне, т. е. амплитуда волны кислотности. На диаграмме $x - v$ (фиг. 30) показано одно из положений волны кислотности при $v = v_0$.

Исходим из основного уравнения инфильтрационного метасоматоза [см. уравнение (2) в главе II]

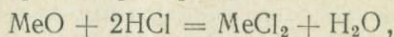
$$\frac{\partial i}{\partial v} + P \frac{\partial C_i}{\partial v} = -\varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x}. \quad (2.11)$$

Для кислотного компонента f , слагающего волну кислотности, мы принимаем, что фильтрационный эффект отсутствует ($\varphi_f = 1$) и что в состав минералов породы он не входит, так что $\partial f / \partial v = 0$. В этом случае (2.11) дает:

$$P = -\frac{\partial C_f}{\partial x} : \frac{\partial C_f}{\partial v} = \left(\frac{dv}{dx} \right)_{C_f} = \left(\frac{v}{x} \right)_{C_f} = \frac{1}{k}; \quad k = \frac{1}{P}, \quad (14)$$

т. е. скорость продвижения волны кислотности обратна величине пористости.

Растворимость основного компонента i должна возрастать с возрастанием концентрации кислотного компонента f . В качестве наглядного примера рассмотрим реакцию:



$$\frac{[\text{MeCl}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{MeO}][\text{HCl}]^2} = K.$$

При избытке MeO в виде твердой фазы активность [MeO] постоянна. Постоянной можно считать и активность воды [H₂O], так что

$$[\text{MeCl}_2] = K_1[\text{HCl}]^2,$$

т. е. с возрастанием активности кислоты возрастает концентрация в растворе соответствующей растворимой соли основания. Для простоты мы можем допустить линейную зависимость между концентрациями кислоты и основания:

$$C_i = C_i^0 + qC_f = C_i^0 + \frac{Aq}{2}(1 - \cos z), \quad (15)$$

где q — постоянный коэффициент. Дифференцируя (15), получим:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{Aq\pi}{kv_0} \sin z; \quad \frac{\partial C_i}{\partial v} = -\frac{Aq\pi}{v_0} \sin z. \quad (16)$$

Комбинируя (13)—(16), получим:

$$\frac{\partial i}{\partial v} = -\varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{1}{k} \frac{\partial C_i}{\partial v} = (1 - \varphi_i) \frac{Aq\pi}{kv_0} \sin z.$$

Интегрируем последнее уравнение, имея в виду, что при $z = 2\pi$ имеем $i = i_0$:

$$i - i_0 = -(1 - \varphi_i) \frac{Aq}{2k} (1 - \cos z) = -\frac{(1 - \varphi_i)}{k} (C_i - C_i^0) = -\frac{(1 - \varphi_i)q}{k} C_f. \quad (17)$$

Из уравнения (17) видно, что при $z \leq 0$ или $z \geq 2\pi$ имеем $i = i_0$, т. е. полное прохождение волны кислотности не изменяет среднего содержания i в породах. Однако в каждом данном сечении инфильтрационного потока (x постоянно) по мере увеличения v от $v = x/k$ до $v = x/k + v_0/2$ с изменением z от 2π до π содержание i в породе понижается от $i = i_0$ до $i = i_0 - (1 - \varphi_i) Aq/k$ (17). При дальнейшем увеличении v до $v = x/k + v_0$ (причем z уменьшается от $z = \pi$ до $z = 0$) i возрастает до исходного содержания i_0 (фиг. 30). Хотя общее содержание i в породе в результате полного прохождения волны кислотности сохраняется, это прохождение может вызвать «гидротермальную кислотно-основную дифференциацию» в породах, так как кислотное выщелачивание компонента i может протекать равномерно по всей массе породы, тогда как обратное осаждение компонента i , способствующее закупорке пор, будет происходить преимущественно в трещинах среди пород, т. е. более концентрированно (Коржинский, 1958).

Как видно из (17), равные содержания i будут соответствовать равным концентрациям C_f , а следовательно, и равным значениям z . Из (14) следует, что линии с равной концентрацией C_f и, следовательно, с равным содержанием i на диаграмме $x - v$ (фиг. 30) должны иметь постоянный наклон: $(dv/dx)_i = 1/k$. На фиг. 30 показано несколько таких изолиний содержания, причем $i_0 > i_{-1} > i_{-2}$. Из (17) видно, что изменение содержания i при прохождении волны будет тем больше, чем меньше φ_i , т. е. чем более затруднена фильтрация этого компонента.

Заметим, что среднее звено уравнения (17)

$$i - i_0 = -\frac{(1 - \varphi_i)}{k} (C_i - C_i^0)$$

действительно не только при допущенной нами линейной зависимости растворимости C_i от C_f , но и при любой другой их зависимости. Пусть, например,

$$C_i = C_i^0 + \Phi_z, \quad z = \frac{2\pi}{kv_0} [x - k(v - v_0)],$$

где Φ — любая однозначная функция z , т. е. функция от фазы некоторой волны легко фильтрующихся компонентов,

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{d\Phi}{dz} \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{2\pi}{kv_0} \frac{d\Phi}{dz}; \quad \frac{\partial C_i}{\partial v} = -\frac{2\pi}{v_0} \frac{d\Phi}{dz}.$$

Используем основную формулу (13):

$$\frac{\partial i}{\partial v} = -\varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{1}{k} \frac{\partial C_i}{\partial v} = \frac{2\pi(1-\varphi_i)}{kv_0} \frac{d\Phi}{dz},$$

но

$$\frac{\partial i}{\partial v} = \frac{di}{dz} \frac{dz}{\partial v} = -\frac{2\pi}{v_0} \frac{di}{dz},$$

$$\frac{di}{dz} = -\frac{v_0}{2\pi} \frac{\partial i}{\partial v} = -\frac{(1-\varphi_i)}{k} \frac{d\Phi}{dz}; \quad di = -\frac{(1-\varphi_i)}{k} d\Phi.$$

Интегрируем:

$$i - i_0 = -\frac{(1-\varphi_i)}{k} \Phi = \frac{(1-\varphi_i)}{k} (C_i - C_i^0)$$

и получаем другим путем искомую формулу, выражающую изменение содержания компонента в породе через изменение его концентрации в растворе.

Таким образом, прохождение послемагматической волны кислотных компонентов вызывает явления кислотного выщелачивания и последующего осаждения оснований в тех же сечениях пород. Как следует из фиг. 30, можно различать при этом следующие стадии:

- 1) раннюю щелочную стадию, при которой кислотность воздействующих растворов еще не обнаруживает существенного повышения;
- 2) кислотную стадию, при которой кислотность растворов возрастает, вызывая явления кислотного выщелачивания пород;
- 3) позднюю щелочную стадию, при которой кислотность растворов понижается с осаждением ранее выщелоченных оснований.

б) *Волна кислотности с изменяющимися коэффициентами активности.* Рассмотрим более сложный случай, когда падение температуры вдоль инфильтрационного потока с волной кислотных компонентов приводит к изменению коэффициентов активности кислот.

Пусть концентрация кислотного компонента в пределах волны по-прежнему выражается формулой:

$$C_f = \frac{A}{2} (1 - \cos z); \quad z = \frac{2\pi}{kv_0} [x - k(v - v_0)],$$

причем z рассматривается только в пределах $0 < z < 2\pi$. При $z \leq 0$, как и при $z \geq 0$, полагаем $C_f = 0$.

Далее мы допускаем, что коэффициент активности кислот γ_f с расстоянием под влиянием падения температуры, изменяется, а именно: сначала повышается, на расстоянии $x = l/2$ достигает максимума, а затем понижается, спускаясь до первоначальной величины $\gamma_f = 0$ на расстоянии $x = l$, согласно формуле

$$\gamma_f = 1 - \cos \frac{2\pi}{l} x.$$

Следовательно, активность a_f кислоты выражается формулой:

$$a_f = \gamma_f C_f = \frac{A}{2} (1 - \cos z) \left(1 - \cos \frac{2\pi}{l} x \right). \quad (18)$$

Допускаемое нами понижение активности кислот с температурой в области невысоких температур может быть вызвано как рассеянием кислотных компонентов в боковых породах, так и действительным понижением их коэффициентов активности. Вопрос этот неясен, однако само допущение о достижении кислотами максимальной активности при средних температурах послемагматических процессов достаточно убедительно подкрепляется геологическими наблюдениями.

Пусть основной компонент i находится в породе в избытке в виде минерала I и его растворимость C_i^H связана с активностью кислоты линейной связью:

$$C_i^H = C_i^0 + qa_f = C_i^0 + \frac{Aq}{2} (1 - \cos z) \left(1 - \cos \frac{2\pi}{l} x \right), \quad (19)$$

причем мы допускаем постоянство коэффициента q (в случае, если бы изменение содержания i в породе сопровождалось изменением ее минерального состава, коэффициент q был бы, конечно, переменным).

Дифференцирование (19) дает:

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_v = \frac{Aq\pi}{kv_0} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{l} x \right) \sin z + \frac{Aq\pi}{l} (1 - \cos z) \sin \frac{2\pi}{l} x, \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial v} \right)_x = - \frac{Aq\pi}{v_0} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{l} x \right) \sin z. \quad (21)$$

Комбинируя уравнения (2.11) и (13) с (20) и (21), получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial i}{\partial v} = -\varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{1}{k} \frac{\partial C_i}{\partial v} = (1 - \varphi_i) \frac{Aq\pi}{kv_0} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{l} x \right) \sin z - \\ - \varphi_i \frac{Aq\pi}{l} (1 - \cos z) \sin \frac{2\pi}{l} x. \end{aligned} \quad (22)$$

Интегрируем, имея в виду, что при $z = 2\pi$ имеем $i = i_0$:

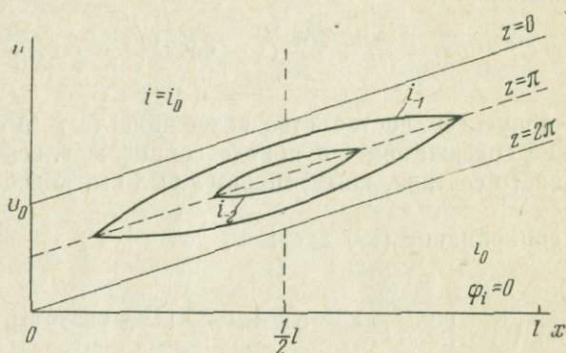
$$\begin{aligned} i - i_0 = - (1 - \varphi_i) \frac{Aq}{2k} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{l} x \right) (1 - \cos z) - \\ - \varphi_i \frac{Aqv_0}{2l} (2\pi - z + \sin z) \sin \frac{2\pi}{l} x. \end{aligned} \quad (23)$$

Могут быть полезными частные производные от (23) по переменным x и z (вместо x и v):

$$\left(\frac{\partial i}{\partial z}\right)_x = -(1 - \varphi_i) \frac{Aq}{2k} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{l} x\right) \sin z + \varphi_i \frac{Aqv_0}{2l} (1 - \cos z) \sin \frac{2\pi}{l} x, \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial x}\right)_z = -(1 - \varphi_i) \frac{Aq\pi}{ki} (1 - \cos z) \sin \frac{2\pi}{l} x - \varphi_i \frac{Aqv_0\pi}{l^2} (2\pi - z + \sin z) \cos \frac{2\pi}{l} x. \quad (25)$$

Эти уравнения дают возможность построить графики $x - v$ для различных случаев прохождения волны кислотности. Передний фронт волны дается наклонной прямой $x = kv$; $z = 2\pi$. Тыл волны ($z = 0$) изобразится параллельной наклонной прямой (фиг. 31—33).



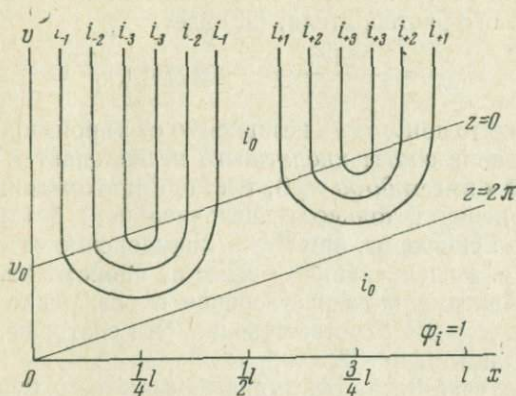
Фиг. 31. Диаграмма $x - v$ прохождения волны кислотных компонентов, активность которых достигает максимума в сечении $x = l/2$

$z = 2\pi$ — фронт волны, $z = 0$ — тыл волны. Нанесены изолинии содержания i , который совершенно не увлекается раствором ($\varphi_i = 0$), а только растворяется пороговым раствором при повышении кислотности последнего и осаждается обратно (частью — в трещинах пород) при понижении кислотности раствора

Рассмотрим сначала два крайних случая фильтруемости компонента i . Пусть $\varphi_i = 0$, т. е. i совершенно не увлекается раствором, полностью задерживается фильтром. Для этого случая (23) дает:

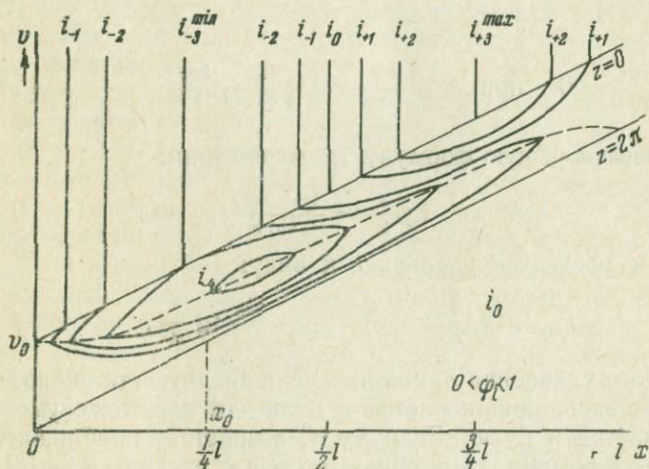
$$i - i_0 = -\frac{Aq}{2k} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{l} x\right) (1 - \cos z),$$

откуда видно, что при $z = 0$ или $z = 2\pi$ величина $i = i_0$, т. е. полное прохождение волны кислотности не изменяет среднего состава породы. При x данном i становится минимальным при $z = \pi$. Далее видно, что при $z = \pi$ минимум i достигается при $x = l/2$. Этот случай представлен диаграммой фиг. 31.



Фиг. 32. То же, что на фиг. 31, но для другой крайности, когда компонент i совершенно не задерживается фильтром, а полностью увлекается раствором ($\varphi_i = 1$)

Как показано изолиниями содержания компонента i , в сечениях с $x < 0,5 l$ происходит только выщелачивание компонента i , максимальное в сечении $x = 0,25 l$, а в сечениях с $x > 0,5 l$ — только осаждение i , максимальное в сечении $x = 0,75 l$



Фиг. 33. Диаграмма $x - v$ прохождения волны кислотных компонентов через породу, основной компонент i которой при фильтрации отстает от растворителя воды и кислотных компонентов ($0 < \varphi_i < 1$)

Коэффициент активности достигает максимума в сечении $x = 0,5l$. Даны изолинии содержания компонента i ($i_{+3} > \dots > i_3 > \dots > i_{-3}$)

При другом крайнем случае, когда $\varphi_i = 1$, т. е. компонент i совершенно не задерживается при фильтрации и переносится со скоростью самого растворителя, (22) дает:

$$\frac{\partial i}{\partial v} = -\frac{!Aq\pi}{l} (1 - \cos z) \sin \frac{2\pi}{l} x.$$

Отсюда видно, что при $x = l/2$ независимо от z производная $\partial i/\partial v = 0$, т. е. прохождение волны кислотности не изменяет i . При $x < l/2$ независимо от z имеем $\partial i/\partial v < 0$, т. е. при прохождении волны кислотности происходит только выщелачивание i без последующего его осаждения. Наоборот, при $x > l/2$ независимо от z производная $\partial i/\partial v > 0$, т. е. выщелачивание i вовсе не происходит, а только его отложение. Максимальное растворение и осаждение имеют место при $x = l/4$ и $x = 3/4 l$ соответственно. Эти соотношения представлены на диаграмме фиг. 32.

В общем случае $0 < \varphi_i < 1$ диаграмма $x - v$ будет иметь вид фиг. 33, промежуточной между фиг. 31 и 32. В любом сечении потока растворов при вступлении волны кислотности в породу в ней первоначально будет происходить растворение основания i , а потом его осаждение. Смена растворения осаждением, связанная с инверсией кислотности раствора, приурочена к некоторой линии инверсии, уравнение которой получим, приравнявая нулю $\partial i/\partial v$ в уравнении (22):

$$\frac{\partial i}{\partial v} = 0 \quad \text{при} \quad \frac{\sin z}{1 - \cos z} = \frac{\varphi_i}{1 - \varphi_i} \frac{kv_0}{l} \frac{\sin \frac{2\pi}{l} x}{1 - \cos \frac{2\pi}{l} x}.$$

Используя общую формулу тригонометрии:

$$\operatorname{tg} \frac{z}{2} = \frac{1 - \cos z}{\sin z},$$

приводим последнее уравнение к виду:

$$\operatorname{tg} \frac{\pi}{l} x = \frac{\varphi_i}{(1 - \varphi_i)} \frac{kv_0}{l} \operatorname{tg} \frac{z}{2}. \quad (26)$$

Из этого уравнения линии инверсии кислотности видно, что если x , уменьшаясь, приближается к нулю, то и z , тоже уменьшаясь, приближается к нулю. Если же x , возрастая, приближается к l , то z , тоже возрастая, приближается к 2π . При $x = l/2$ имеем $z = \pi$, т. е. инверсия имеет место при прохождении гребня волны кислотных компонентов. Линия инверсии представляет, таким образом, кривую, проходящую через указанные точки. Ниже этой кривой по мере просачивания растворов происходит кислотное выщелачивание, выше — осаждение оснований.

В тылу волны кислотности при $z = 0$ формула (23) дает:

$$i - i_0 = -\varphi_i \frac{!Aqv_0\pi}{l} \sin \frac{!2\pi}{l} x \quad (z \leq 0). \quad (27)$$

Отсюда видно, что в результате прохождения волны кислотности (т. е. при $z \leq 0$) общее содержание i в породе изменится и тем больше, чем больше ϕ_i , т. е. чем легче компонент увлекается потоком растворов. С возрастанием x от 0 до $l/4$ содержание i после прохождения волны будет уменьшенным и достигнет минимума при $x = l/4$, а при дальнейшем увеличении x будет возрастать и достигнет максимума при $x = 3/4 l$, а затем снова будет уменьшаться до $i = i_0$ при $x = l$, когда происходит полное затухание волны кислотности. Эти содержания уже не будут изменяться при дальнейшем просачивании растворов [согласно (22) при $z = 0$ имеем $\partial i / \partial v = 0$]. Поэтому в тыловой части волны изолинии содержаний будут вертикальными прямыми (фиг. 32 и 33).

Схема фиг. 33 дает представление об общем случае прохождения волны кислотности. Во всех сечениях потока прохождение волны кислотных компонентов вызывает сначала кислотное выщелачивание, а затем осаждение с соответствующей концентрацией выщелоченных основных компонентов в трещинных зонах. Максимальное выщелачивание осуществляется между сечениями $l/4 < x < l/2$, а максимальное осаждение — в сечении $x = 3/4 l$.

С помощью схем фиг. 31—33 можно составить представление о воздействии волны кислотности на многокомпонентную породу. Различные компоненты породы будут вести себя различно в зависимости от трех факторов: относительной основности данного компонента, величины его фильтрационного эффекта и относительного содержания его в породе.

Чем основнее компонент, тем сильнее возрастает его растворимость с повышением кислотности раствора. Поэтому в зонах наиболее интенсивного кислотного выщелачивания более основные компоненты бывают полностью выщелочены и могут оставаться лишь наиболее слабые основания (такие, как Al_2O_3 , TiO_2). На месте выщелоченных оснований обычно осаждается кислотный окисел SiO_2 . После инверсии кислотности в растворах начинают осажаться основания в обратном порядке возрастающей основности. Наиболее сильные основания смогут осажаться лишь в зонах наибольшего понижения кислотности (на фиг. 32 и 33 это зоны наибольшего осаждения i при x , близком к $x = 3/4 l$). Такое соотношение между основностью и последовательностью растворения и осаждения может отчасти затушевываться влиянием количественного содержания, так как малое содержание компонента ускоряет его полное выщелачивание из породы и замедляет последующее осаждение, обратное для компонентов с высоким содержанием в породах.

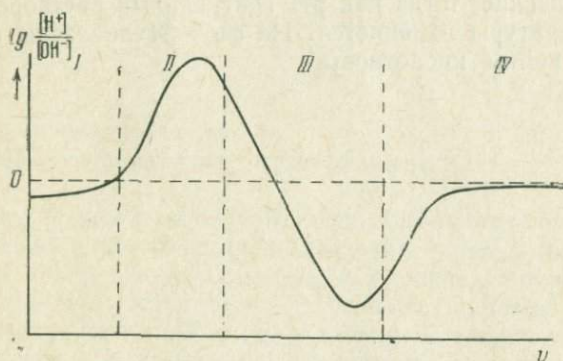
Для компонентов с одинаковой способностью фильтроваться (т. е. с равным коэффициентом ϕ), но различной основности, диаграмма $x - v$ (фиг. 33) будет иметь сходный вид с тем лишь отличием, что для более основных компонентов и выщелачивание, и последующее осаждение будут выражены сильнее, т. е. изолинии содержаний

на фиг. 33 будут более сгущены. Но для компонентов с различной фильтруемостью (с различной величиной φ) изменится тип диаграммы. Для компонентов весьма медленно фильтрующихся (φ близко к нулю) диаграмма $x - v$ будет приближаться к диаграмме типа показанной на фиг. 31. Прохождение волны кислотности в отношении таких компонентов вызовет лишь кислотно-основную гидротермальную «латеральную дифференциацию», т. е. выщелачивание их из масс пород и последующее переотложение в трещинах среди тех же выщелоченных пород, так что валовое содержание их в данной вертикальной зоне почти не изменится: выщелачивание компенсируется последующим отложением. С другой стороны, для легко фильтрующихся компонентов (φ приближается к единице) диаграмма $x - v$ приближается к диаграмме на фиг. 32. Для таких компонентов в зонах выщелачивания (нижних зонах) последующее осаждение почти отсутствует. Наоборот, в удаленных от магматического источника зонах почти отсутствует выщелачивание и происходит только осаждение таких легко фильтрующихся оснований. Здесь резко проявляется «вертикальная кислотно-щелочная гидротермальная дифференциация».

В настоящее время экспериментальных данных по коэффициентам фильтрационного эффекта для различных компонентов еще не достаточно для определенных выводов. Геологические же данные подтверждают, что в первом приближении более основные компоненты вместе с тем и легче фильтруются. Наименее подвижными, т. е. медленно фильтрующимися, являются соединения многовалентных металлов — Al, Ti, Zr, W, Sn, Mo, Nb, Ta, редких земель. Минералы этих элементов концентрируются в жилах среди зон преобладающего кислотного выщелачивания, а именно среди грейзенов, гидротермальных кварцитов, апогранитов. Как было показано рядом авторов, боковые или непосредственно подстилающие породы таких жил часто обнаруживают обеднение данными металлами, т. е. при образовании этих жил происходила «латеральная секреция» или латеральная дифференциация, рассмотренная выше. С другой стороны, соединения одновалентных и двухвалентных металлов (Ca, Mg, Ba, Ag, Cu, Hg, Pb, Zn) при послемагматических процессах проявляют значительную подвижность (легкую фильтруемость) и вместе с тем являются более основными. Концентрированное отложение минералов этих элементов типично для телетермальных жил. Кислотное выщелачивание около таких жил слабо или совершенно отсутствует. Вместо ореолов выщелачивания рудные скопления этих элементов сопровождаются ореолами рассеяния, как это было показано рядом исследований первичных ореолов рассеяния в различных рудных районах. С точки зрения гипотезы волны кислотности, и для этих месторождений на глубине должны существовать зоны кислотного выщелачивания, из выщелоченных пород которых могут происходить металлы телетермальных жил, по схеме вертикальной гидротермальной кислотно-основ-

ной дифференциации. Это, конечно, не исключает возможности магматогенного источника некоторых металлов.

В будущем, вероятно, выяснится, что ряд фильтруемости и ряд основности для разных металлов не вполне совпадают, и это, может быть, даст возможность при помощи развиваемой здесь схемы объяснить особенности поведения некоторых металлов при послемагматических процессах.



Фиг. 34. Схема изменения кислотности растворов в произвольном сечении потока послемагматических растворов с опережающей волной кислотных компонентов по мере прощачивания

I—IV — стадии изменяющейся кислотности [I — ранняя щелочная стадия, II — стадия кислотного выщелачивания (дебазификации), III — поздняя щелочная стадия (базификации), IV — заключительная нейтральная стадия]

Наше исходное упрощающее допущение, что C_i не зависело от i , справедливо для случая, когда i присутствует в породе в избытке в виде особого минерала I . В этом случае после прохождения волны кислотности растворы, имеющие постоянную кислотность, уже не будут изменять содержания i , хотя они в случаях, показанных на фиг. 32 и 33, просачиваются через зоны с разным содержанием i , на что указывает вертикальность изолиний содержания i . Но если с изменением i изменяется и минеральный состав породы, то должна изменяться и концентрация C_i в растворе. В этом случае после прохождения волны кислотности растворы (более или менее нейтральные), просачиваясь через зоны с различным содержанием i , могут производить некоторое их изменение. Поэтому к трем стадиям послемагматического изменения, упомянутым выше (ранняя щелочная — кислотная — поздняя щелочная), может прибавиться и заключительная нейтральная стадия воздействия растворов.

На фиг. 34 представлена схема изменения кислотности растворов при прохождении волны кислотности для определенного сечения

потока послемагматических растворов (v возрастает при постоянном x_1). В качестве показателя кислотности можно взять величину $\lg \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}]^-}$, равную нулю для нейтральных водных растворов, положительную для кислых растворов и отрицательную для щелочных. Эта величина имеет перед обычным показателем рН то преимущество, что для нейтральных растворов при любых температурах сохраняет нулевое значение, тогда как рН нейтральных растворов с изменением температуры изменяется. На фиг. 34 показаны стадии прохождения волны кислотности.

ДИФфуЗИОННАЯ МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ
ЗОНАЛЬНОСТЬ1. Вывод основных уравнений
диффузионной метасоматической зональности

Имеется в виду предельный случай, когда компоненты перемещаются диффузией через поровые растворы только в одном и обратном ему направлении (т. е. фронты замещения плоские), причем течение поровых растворов отсутствует (застойные поровые растворы) или же совершается только в направлении, поперечном к направлению диффузии. Компоненты диффундируют независимо друг от друга. Соблюдаются условия локального термодинамического равновесия. Система пор тонкая и равномерная, а объем пор незначительный. Замещение идет с сохранением объема. Градиент температуры несущественен.

Согласно первому закону Фика, количество n_i компонента i , диффундирующее через единицу площади поперечного сечения в единицу времени t , равно:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -D \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (1)$$

где D_i — коэффициент диффузии компонента i через данную пористую среду, $\partial C_i / \partial x$ — градиент концентрации C_i компонента i в поровом растворе.

Для перехода к второму закону Фика берем частную производную по расстоянию от обеих частей уравнения (1):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial n_i}{\partial t} \right) = \frac{\partial i^s}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Здесь $i^s = i + PC_i$ — сумма содержаний компонента i в минералах (i) и в поровом растворе (PC_i) единицы объема породы (P — пористость). При незначительной пористости вторым слагаемым мы можем пренебречь. Для системы с k компонентами (кроме воды) получаем систему из k уравнений:

$$\frac{\partial i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (i = a, \dots, k). \quad (3)$$

В системе этих уравнений имеется $2k + 2$ переменных: $a, \dots, k, C_a, \dots, C_k, x, t$. Эти переменные связаны k уравнениями (3) и k уравнениями функциональной связи между содержаниями компонентов в породе и их концентрациями в поровом растворе (при постоянных $T, V, P, \rho_{ж}$) типа:

$$C_a^a = f_{a, \dots, k}; \dots; \quad C_k^k = f_{a, \dots, k}, \quad (4)$$

а всего $2k$ уравнениями. Следовательно, при определенных краевых условиях только два параметра могут изменяться независимо. В качестве независимых параметров мы естественно рассматриваем x и t .

Мы будем иметь в виду только простейшие случаи диффузионного метасоматоза, а именно околотрещинного метасоматоза, когда краевые условия задаются так:

$$i = i_0 \text{ при } t = 0; x > 0; C_i = C_i^0 \text{ при } t > 0; x = 0; (i = a, \dots, k) \quad (5)$$

или случай биметасоматоза с краевыми условиями:

$$i = i_1^0 \text{ при } t = 0; x > 0; i = i_2^0 \text{ при } t = 0; x < 0; (i = a, \dots, k). \quad (6)$$

Для этих условий две независимые переменные x и t уравнений (3) могут быть заменены одной независимой переменной $w = x/\sqrt{t}$. Действительно, частные производные уравнения (3) выражаются через новую переменную следующим образом:

$$\begin{aligned} w &= \frac{x}{\sqrt{t}}; & \left(\frac{\partial w}{\partial t}\right)_x &= -\frac{x}{2t\sqrt{t}}; & \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_t &= \frac{1}{\sqrt{t}}; \\ \left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_x &= \frac{di}{dw} \left(\frac{\partial w}{\partial t}\right)_x &= -\frac{x}{2t\sqrt{t}} \frac{di}{dw}; \\ \left(\frac{\partial C_i}{\partial x}\right)_t &= \frac{dC_i}{dw} \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_t &= \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC_i}{dw}; & \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} &= \frac{1}{t} \frac{d^2 C_i}{dw^2}. \end{aligned}$$

Подстановка производных в (3) дает:

$$\frac{w}{2} \frac{di}{dw} = -D_i \frac{d^2 C_i}{dw^2} \quad (i = a, \dots, k). \quad (7)$$

Краевые условия для околотрещинной диффузии выразятся так:

$$i = i_0 \text{ при } w = \infty; C_i = C_i^0 \text{ при } w = 0; (i = a, \dots, k) \quad (8)$$

и для биметасоматоза

$$i = i_1^0 \text{ при } w = +\infty; i = i_2^0 \text{ при } w = -\infty \quad (i = a, \dots, k). \quad (9)$$

Решение уравнений (7), удовлетворяющее краевым условиям (8) и (9), будет удовлетворять также уравнениям (3) с их краевыми условиями (5) и (6), поскольку обратной заменой $w = x/\sqrt{t}$ уравнения (7) превращаются в уравнения (3).

В системе уравнений (7) при указанных краевых условиях и принимая во внимание уравнения связи (4) имеем только одну независимую переменную. Следовательно, как и при инфильтрационном метасоматозе, при диффузионном метасоматозе в многокомпонентной системе разрастание метасоматических зон происходит без изменения их состава, что может быть представлено в форме системы уравнений:

$$\omega = -2D_a \frac{d^2 C_a}{d\omega^2} : \frac{da}{d\omega} = \dots = -2D_k \frac{d^2 C_k}{d\omega^2} : \frac{dk}{d\omega}. \quad (10)$$

Другую форму этих уравнений получим, приравнявая нулю di и имея в виду уравнения (3) и доказанное постоянство состава разрастающихся зон:

$$di = \frac{\partial i}{\partial x} dx + \frac{\partial i}{\partial t} dt = \frac{\partial i}{\partial x} dx + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} dt = 0, \\ \left(\frac{dx}{dt}\right)_{a,\dots,k} = -D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} : \frac{\partial a}{\partial x} = \dots = -D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} : \frac{\partial k}{\partial x}. \quad (11)$$

Это уравнение дает скорость перемещения в диффузионной метасоматической колонке сечений, выделенных по постоянному составу.

Для сечения с постоянным ω (сохраняющего постоянный состав) имеем:

$$d\omega = d \frac{x}{\sqrt{t}} = \frac{1}{\sqrt{t}} dx - \frac{x}{2t \sqrt{t}} dt = 0; \\ \left(\frac{dx}{dt}\right)_{a,\dots,k} = \frac{x}{2t} = \frac{\omega}{2 \sqrt{t}} = \frac{\omega^2}{2x} \quad x = \omega \sqrt{t}, \quad (12)$$

т. е. скорость продвижения каждого фронта замещения при диффузионном метасоматозе обратно пропорциональна корню квадратному из времени и обратно пропорциональна расстоянию. Продвижение каждого фронта замещения прямо пропорционально корню квадратному из времени.

Для фронта с прерывным изменением Δi из формулы (7) получаем:

$$\frac{\omega}{2} = -D_i \frac{\Delta \frac{dC_i}{d\omega}}{\Delta i}. \quad (13)$$

2. Общие особенности диффузионной метасоматической зональности

Диффузионные метасоматические колонки в ряде отношений сходны с инфильтрационными, но имеются и существенные отличия.

Замещение минералов при диффузии, как и при инфильтрации, при принятых упрощающих допущениях происходит на резких фронтах. Это связано с тем, что на протяжении диффузионного

перемещения компонента его концентрация в поровом растворе должна с расстоянием непрерывно понижаться или непрерывно повышаться. Пусть вследствие диффузионного привноса компонента f (C_f с расстоянием ω понижается) и выноса a (C_a с расстоянием ω повышается) минерал A замещается минералом F . Равновесие реакции $A + (f) = F + (a)$ возможно лишь при постоянном отношении $C_a : C_f = K$, что вследствие непрерывности изменения концентраций с расстоянием возможно лишь на определенном фронте замещения. Следовательно, при диффузионном метасоматозе, как и при инфильтрационном, образуются резкие фронты замещения. В общем случае на каждом фронте полностью замещается один из минералов, поскольку скорость продвижения фронтов замещения разных минералов различна.

Главное отличие диффузионного метасоматоза от инфильтрационного заключается в том, что при диффузии не может происходить химическое осаждение минералов. При инфильтрации концентрации компонентов в поровых растворах выравниваются, тогда как их активности при проникновении в породы могут возрастать, поскольку химическое взаимодействие в растворе привносимых и местных компонентов может вызвать повышение коэффициентов их активности (преимущественно в силу кислотно-основного взаимодействия). При диффузии активности компонентов выравниваются. Диффузия может быть направлена только в сторону падающей активности компонента, поэтому диффузионный привнос компонента не может вызвать образование зоны его повышенной активности. Вследствие этого при диффузии невозможен случай, когда на фронте растворения минерала A осаждается минерал Q с диффузионным привносом q из источника, в котором раствор был недосыщен этим компонентом q .

Невозможен и случай «обогащения перемещенным компонентом», рассматривавшийся среди инфильтрационных процессов, когда может возникнуть колонка: $\rightarrow Ж | B | A + B | A + B + Ж \rightarrow$, что тоже связано с повышением коэффициента активности b при втекании раствора в зону, содержащую минерал A . С другой стороны, при диффузионном метасоматозе с образованием реакционных минералов (т. е. содержащих компоненты и замещаемой породы, и привносимые в нее) возможно, как и при инфильтрации, местное повышение давления на минералы с повышением концентраций в поровом растворе компонентов, выносимых из породы. Имеет место также повышение активности компонентов, входящих в состав минералов-соединений, на фронте их разложения с уносом части компонентов. Так, при диффузионном разложении полевых шпатов с уносом K_2O , Na_2O , CaO или (в других случаях) SiO_2 должно происходить повышение активности остающегося из-за меньшей подвижности глинозема.

Другим важным отличием диффузионных колонок от инфильтрационных является то, что при диффузии возможно полное про-

явление переменности состава минералов, поскольку вдоль этих колонок происходит непрерывное изменение в поровых растворах концентрации привносимых и выносимых компонентов. При инфильтрационных процессах, как мы видели, в пределах каждой зоны концентрации компонентов в поровых растворах обычно постоянны, и потому переменность состава минералов почти не проявляется.

При инфильтрации давление на минералы в пределах отдельных зон должно быть выравненным, тогда как при диффузии из зон пересыщенных растворов возможно существование градиента давления на минералы. В таких зонах происходит некоторое изменение количественного соотношения минералов с расстоянием, что невозможно при инфильтрационных процессах.

В отношении числа зон диффузионные колонки не отличаются от инфильтрационных. Для определенности будем иметь в виду околотрещинный диффузионный метасоматоз. Если проточный раствор трещины недосыщен, то на каждом фронте замещается по одному минералу исходной породы или по одному промежуточному метасоматическому минералу, вплоть до образования пустот растворения. В этом случае число фронтов будет, очевидно, равно числу M минералов колонки, а число зон на единицу больше ($z = M + 1$). При трещинном растворе, пересыщенном в наибольшей степени одним минералом F , тыловая зона полного растворения будет отсутствовать, зато возможна передовая зона выполнения пустот в исходной породе минералами, пересыщающими раствор, т. е. число зон остается тем же. Если при недосыщенности трещинного раствора возникают зоны реакционных минералов с повышением давления на минералы, то наряду с тыловой зоной полного растворения может возникнуть передовая зона выполнения пустот в исходной породе. В этом случае число зон возрастает на одну ($z = M + 2$).

В исходной породе с максимальным числом минералов концентрации всех компонентов в поровом растворе фиксированы их зависимостью от минерального состава, так что на протяжении такой породы диффузия не может происходить. Можно сказать, что все компоненты здесь инертны. В трещинном растворе все концентрации задаются внешними процессами (все компоненты вполне подвижны), и потому в общем случае здесь устойчив не более чем один минерал. При диффузионном метасоматозе происходит выравнивание состава порового раствора, что возможно лишь посредством уменьшения от зоны к зоне числа сосуществующих минералов (с переходом по одному компоненту из инертного в подвижное состояние) вплоть до тыловой мономинеральной зоны или зоны полного растворения. На каждом фронте полностью замещается по одному минералу.

Однако наряду с более характерными случаями, когда в результате замещения число сосуществующих минералов уменьшается

на единицу и соответственно один из инертных компонентов становится подвижным, могут возникнуть фронты замещения, в результате которых число минералов остается прежним или даже возрастает. Это возможно и при заполнении пустот, и при образовании реакционных минералов. При пересыщенности трещинного раствора пустоты породы могут выполняться в результате одновременного выпадения всех минералов, пересыщающих раствор трещины. При реакции минерала породы с компонентами раствора возможно замещение его с возрастанием числа минералов. По мере дальнейшей диффузии эти добавочные минералы будут в свою очередь замещаться с уменьшением их числа вплоть до мономинеральности.

3. Околотрещинная диффузионная зональность с однокомпонентными минералами

Рассмотрим случай, когда раствор, протекающий по трещине, взаимодействует с боковыми породами посредством диффузии компонентов через застойные поровые растворы, причем состав раствора в трещине поддерживается постоянным вследствие его постоянной смены. Имеется в виду процесс при постоянной температуре, постоянном давлении раствора и неизменности объема породы при замещении (постоянство $T, p_{ж}, V$). Для этого случая действительна, как мы видели, система уравнений

$$\frac{w}{2} \frac{d(i + PC_i)}{dw} = -D_i \frac{d^2C_i}{dw^2}, \quad (7)$$

в которой единственной независимой переменной является $w = x/\sqrt{t}$.

Пусть исходная порода сложена минералом A , в отношении которого раствор трещины недосыщен. Пока в породе присутствует минерал A , его концентрация в поровом растворе постоянна, поэтому $dC_a/dw = 0$, $d^2C_a/dw^2 = 0$, а следовательно, согласно (7), и $da/dw = 0$, т. е. содержание a не может изменяться постепенно. Должен возникнуть резкий фронт полного растворения минерала A без предварительного изменения его содержания (фиг. 35).

Для зоны полного растворения уравнение (7) перейдет в следующее (поскольку здесь $a = 0$, $P = 1$):

$$\frac{w}{2} \frac{dC_a}{dw} = -D_a \frac{d^2C_a}{dw^2}. \quad (14)$$

Так как в рассматриваемом случае $dC_a/dw > 0$, то $d^2C_a/dw^2 < 0$, т. е. линия концентрации на фиг. 35 в этой зоне выпукла кверху.

Для фронта прерывного замещения формула (7) дает:

$$w = -2D_i \Delta \frac{dC_i}{dw} : \Delta i. \quad (13)$$

Для фронта полного растворения A можно приближенно положить

$$\Delta \frac{dC_a}{dw} = - \frac{C_a^H - C_a^0}{w_1^I},$$

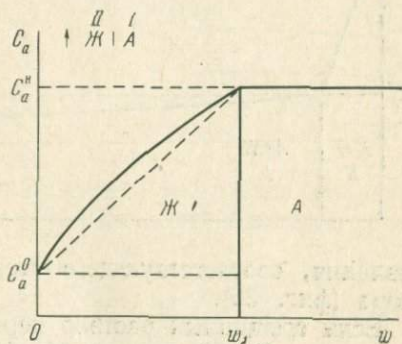
следовательно, (13) даст:

$$w_1^2 = 2D_i \frac{C_a^H - C_a^0}{a^I}, \quad (15)$$

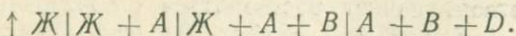
где a^I — содержание a в зоне минерала A .

Если исходная порода сложена несколькими однокомпонентными минералами, в отношении которых раствор недосыщен, то

Фиг. 35. Диаграмма приведенное расстояние $w = x/\sqrt{t}$ — концентрация раствора C_a для случая диффузионного околотрешинного растворения однокомпонентного минерала A



w для фронтов растворения, даваемая формулой (15), для каждого минерала будет различна, и потому возникнет колонка растворения с зонами:



Пусть теперь жильный раствор пересыщен минералом F , т. е. кристаллизационное давление этого потенциального минерала превышает давление раствора $p_{\text{Ж}}$, но не достигает давления p_M на минералы в тех породах, через которые до этого раствор просачивался ($p_{\text{Ж}} < p_F < p_M$). Такой минерал будет выполнять все пустоты в жильной трещине. По выполнении этих пустот молекула минерала может диффундировать в боковые породы, осаждаясь там в местах пониженного давления. Это прежде всего будут места растворяемых минералов или вообще пустоты в породе, которые смогут выполняться теми минералами, которыми раствор пересыщен.

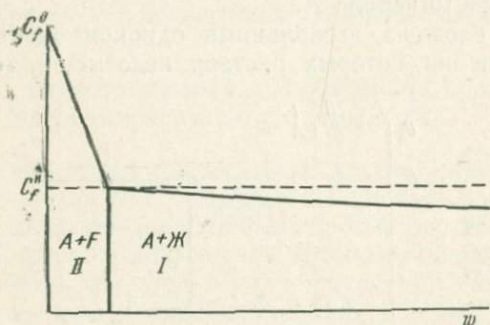
Пусть исходная порода ($A + \text{Ж}$) сложена минералом A и содержит пустоты, а жильный раствор пересыщен как минералом F , так и A . Тогда компонент f будет диффундировать в породу и выполнять ее пустоты (вместе с некоторым количеством компонента a). Возникнет резкий фронт осаждения, для которого w_1 аналогично

15) выразится формулой:

$$\omega_1^3 \approx 2D_f \frac{C_f^0 - C_f^H}{f^{II}},$$

где f^{II} содержание f в зоне $A + F$.

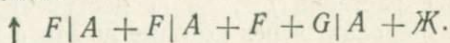
На фронте осаждения давление на минералы равно давлению жидкости ($p_M = p_{Ж}$), а с приближением к жильной трещине оно должно повышаться вместе с увеличением степени пересыщенности раствора компонентом f (и a) вплоть до достижения у трещины



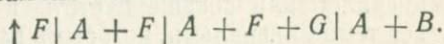
Фиг. 36. То же, что на фиг. 35, для случая диффузионного осаждения в пустотах породы A минерала F , которым трещинный раствор пересыщен

давления, соответствующего степени пересыщения жильного раствора (фиг. 36).

Если трещинный раствор пересыщен несколькими минералами (например, F и G), то они оба будут выполнять пустоты в породе $A + Ж$. В возникшей зоне $A + F + G$ давление на минералы с приближением к трещине будет возрастать и должно достигнуть предела, при котором один из минералов, менее пересыщающий трещинный раствор, начнет растворяться с образованием колонки: $\uparrow A + F | A + F + G | A + Ж$ (фиг. 37). Для упрощения мы допустили сохранение в тыловой зоне минерала A . В общем случае он в самой тыловой зоне может замещаться одним из минералов с образованием колонки:

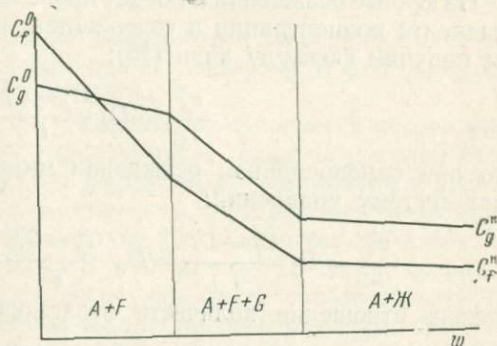


Если исходная порода сложена минералами $A + B$, причем трещинный раствор сильно недосыщен B и слабее A , но пересыщен минералами F и G , то пустоты от растворения B могут выполняться F и G с образованием колонки:



В зоне изменяющегося давления количественные соотношения минералов вдоль зоны могут оставаться постоянными или несколько изменяться. Условием сохранения постоянного количественного минерального состава вдоль зоны является равенство мольной плотности минералов ρ_M . Это можно показать следующим образом.

Рассмотрим зону, сложенную минералами $F + G$, вдоль которой давление, а следовательно, и концентрации компонентов в растворе изменяются. При этом должно соблюдаться равенство кристаллизационных давлений минералов. Для упрощения мы допускаем, что активности минералов могут быть заменены их концентрациями



Фиг. 37. Диффузионное выполнение пустот породы A минералами F и G , пересыщающими раствор трещины (G пересыщает в меньшей степени, чем F)

в растворе. Вследствие малой сжимаемости минералов мольную плотность можно принять независимой от давления. Согласно уравнению (116) в главе I,

$$\frac{d\rho_M}{dw} = RT\rho_F \frac{d \ln C_f}{dw} = RT \frac{\rho_F}{C_f} \frac{dC_f}{dw} = RT \frac{\rho_G}{C_g} \frac{dC_g}{dw}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\rho_M}{dw^2} &= RT \frac{\rho_F}{C_f} \frac{d^2C_f}{dw^2} - RT \frac{\rho_F}{C_f^2} \left(\frac{dC_f}{dw}\right)^2 = \\ &= RT \frac{\rho_G}{C_g} \frac{d^2C_g}{dw^2} - RT \frac{\rho_G}{C_g^2} \left(\frac{dC_g}{dw}\right)^2 \\ \frac{\rho_F}{C_f} \frac{d^2C_f}{dw^2} - \frac{\rho_G}{C_g} \frac{d^2C_g}{dw^2} &= \rho_F \left(\frac{d \ln C_f}{dw}\right)^2 - \rho_G \left(\frac{d \ln C_g}{dw}\right)^2. \end{aligned}$$

Преобразовываем это уравнение, используя (7) и (16):

$$-\frac{\rho_F w}{2C_f D_f} \frac{df}{dw} + \frac{\rho_G w}{2C_g D_g} \frac{dg}{dw} = \left(\frac{1}{\rho_F} - \frac{1}{\rho_G}\right) \frac{1}{R^2 T^2} \left(\frac{dp}{dw}\right)^2. \quad (17)$$

При $\rho_F = \rho_G$ обе стороны уравнения приравниваются нулю. В силу малой сжимаемости минералов и ограниченности объема df/dw и dg/dw должны либо иметь разные знаки, либо быть равными нулю. Но в первом случае не может быть удовлетворено уравнение (17), а потому они будут равны нулю, т. е. на протяжении зоны при равенстве мольных плотностей минералов их содержания не будут изменяться вплоть до контакта, на котором произойдет полное замещение или растворение одного из них. В данном случае наличия

градиента давления на минералы, но при различии молярных плотностей может происходить некоторое изменение количественного минерального состава.

Посмотрим, в каких относительных количествах будут отлагаться в пустотах минералы, пересыщающие раствор в трещине.

На фронте осаждения ω_1 будет происходить прерывное изменение градиента концентрации и содержания, и для каждого компонента мы получим формулу вида (15):

$$\frac{\omega_1^2}{2l} = D_i \frac{C_i^0 - C_i^H}{l},$$

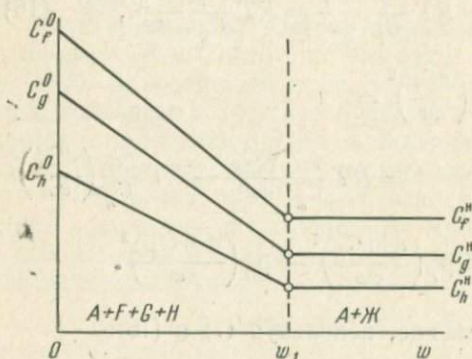
что при одновременном осаждении минералов F, G, H (фиг. 38) даст систему уравнений:

$$\frac{\omega_1^2}{2} = D_f \frac{C_f^0 - C_f^H}{f} = D_g \frac{C_g^0 - C_g^H}{g} = D_h \frac{C_h^0 - C_h^H}{h}. \quad (18)$$

Отсюда отношение количеств отлагающихся минералов равно

$$F : G : H = f : g : h = D_f (C_f^0 - C_f^H) : D_g (C_g^0 - C_g^H) : D_h (C_h^0 - C_h^H), \quad (19)$$

т. е. эти количества пропорциональны коэффициентам диффузии и пересыщенности трещинного раствора соответствующими минералами.



Фиг. 38. Диффузионное выполнение пустот в породе A одновременно тремя минералами F, G, H , относительные количества которых зависят от степени пересыщения ими трещинного раствора

Если пересыщенность растворов вызвана тем, что минералы F, G, H в зоне трещины (или вообще в сжатой зоне) подверглись избыточному давлению, одинаковому для всех, то в такой зоне

$$p_M - p_{Ж} = RT \ln \left(\frac{C_i^0}{C_i^H} \right)^{p_M} \quad (i = f, g, h),$$

и так как $p_F = p_G = p_H$, то

$$\left(\frac{C_f^0}{C_f^H} \right)^{p_F} = \left(\frac{C_g^0}{C_g^H} \right)^{p_G} = \left(\frac{C_h^0}{C_h^H} \right)^{p_H} = K. \quad (20)$$

Сочетая уравнения (19) и (20), получим:

$$F : G : H = D_f C_f^n (K^{\frac{1}{\rho_f}} - 1) : D_g C_g^n (K^{\frac{1}{\rho_g}} - 1) : D_h C_h^n (K^{\frac{1}{\rho_h}} - 1), \quad (21)$$

т. е. относительное количество осажденного минерала будет тем больше, чем больше его коэффициент диффузии и растворимость и чем меньше его молярная плотность.

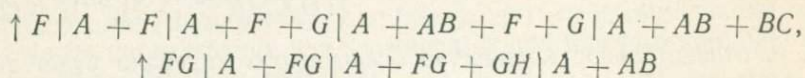
Осаждение минералов при диффузионном процессе несравненно более ограничено, чем при инфильтрации. Движущей силой перемещения минерала посредством диффузии его компонентов должна быть разность химических потенциалов, которая при постоянной температуре может быть создана только градиентом давления. Местное повышение тектонического давления легко может создаваться в отдельных зонах пород, и диффузия будет способствовать (на малых расстояниях) его выравниванию посредством переотложения породообразующих минералов из зон более сжатых пород. При жильных процессах минералы, которыми пересыщен гидротермальный раствор, будут прежде всего отлагаться в пустотах трещинной зоны инфильтрационным путем.

Для диффузионного переотложения минералов из трещинной зоны в боковые породы необходимо, чтобы давление около трещины было выше, чем в боковых породах. Такой случай возможен, но мало вероятен, так как для трещинных зон характерно ослабленное давление. Для осаждения при инфильтрационных процессах большое значение имеет химическое взаимодействие компонентов в растворе, совершенно отпадающее как фактор диффузии [см. раздел 2 в главе IV], а также градиенты температуры, которые тоже не могут играть существенной роли при диффузионных процессах. Поэтому такие явления, как импрегнация пород рудными минералами, для диффузионных процессов нехарактерны. Но, конечно, диффузионные процессы могут привести к осаждению рудных компонентов гидротермальных растворов в составе реакционных минералов (например, при диффузионном взаимодействии трещинного раствора с боковыми породами пирит последних может поглощать медь растворов с образованием халькопирита).

4. Диффузионные колонки с минералами-соединениями

Случаи простого растворения породы, сложенной минералами-соединениями (с образованием пустот или с замещением их другими минералами, не имеющими общих компонентов с растворяемыми), или в случае выполнения пустот минералами-соединениями не представляют каких-либо особенностей сравнительно с рассмотренными выше случаями колонок с однокомпонентными минералами. Это

видно уже из того, что в данных случаях каждый минерал-соединение мы можем рассматривать как самостоятельный компонент. Так, например, при наличии минералов A и AB с компонентами a и b мы можем рассматривать в качестве компонентов a и ab . Таким образом, могут возникнуть колонки типа:



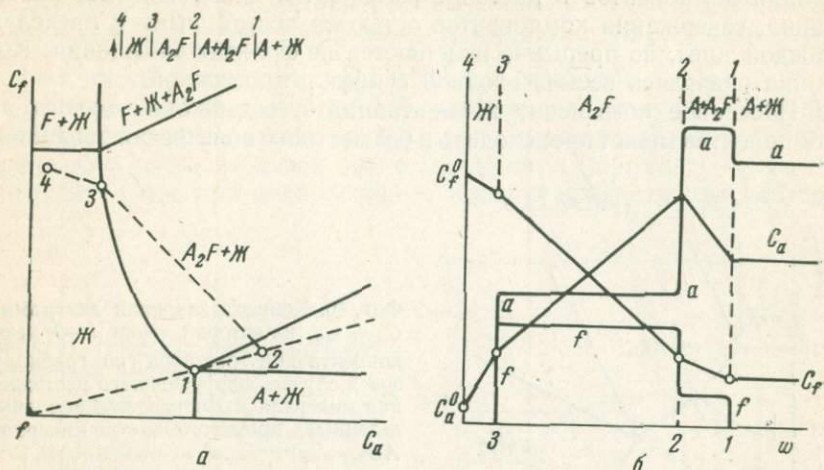
и так далее.

Гораздо сложнее случаи, когда при взаимодействии породы с диффундирующими из трещинного раствора компонентами возникают реакционные минералы. Так как уравнения для диффузионной зональности сложнее, чем для инфильтрационной, то мы не сможем здесь углубляться в возникающие частные проблемы. Мне представляется, что эти частные проблемы в настоящее время недостаточно актуальны, чтобы уделять им слишком много внимания, поэтому частные случаи мы рассмотрим только очень схематично.

Прежде всего напомним, что в общем случае отсутствия в породе более крупных пустот мы допустили незначительность объема поровых растворов сравнительно с объемом породы. Вследствие этого скорость диффузионного выравнивания концентраций в растворе для компонентов, не участвующих в реакциях с породой, несравненно больше, чем для компонентов, осаждающихся или выделяющихся при реакции с породой, так как в первом случае для выравнивания концентраций порового раствора достаточно перемещения ничтожных количеств вещества, а во втором — больших количеств.

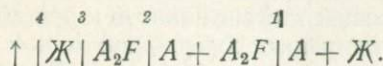
Рассмотрим теперь систему $a - f$ с той же концентрационной диаграммой фиг. 39, a , как на фиг. 19, рассмотренной в связи с инфильтрационными процессами. Пусть исходная порода $A + Ж$ сложена минералом A с пустотами. Как показано на фиг. 39, a , поровый раствор состава точки I насыщен в отношении A и A_2F одновременно, т. е. имеет предельную для породы A концентрацию C_f . Если трещинный раствор имеет более высокую концентрацию C_f^0 , чем в точке I , то независимо от C_a^0 должна возникнуть зона A_2F . В самом деле, если бы зона A_2F не возникла, то вследствие беспрепятственного, а следовательно, более быстрого выравнивания C_f , в поровых растворах породы A установилась бы концентрация, близкая к C_f^0 , т. е. превосходящая предельную для минерала A .

При достаточно высокой концентрации C_f^0 в трещинном растворе объем осаждающегося реакционного минерала A_2F может превзойти объем замещаемого минерала A . В этом случае минерал A_2F на фронте замещения A может выполнить все пустоты породы и еще развить повышенное кристаллизационное давление с соответствующим повышением концентраций обоих компонентов на фронте замещения. Отсюда замещаемый компонент a будет диффундировать не только в сторону трещины, но и в сторону исходной породы



Фиг. 39. Концентрационная диаграмма (а) для системы минералов A , A_2F , F (точки 1—4 соответствуют зонам, возникающим при диффузионном выполнении пустот с образованием реакционного минерала A_2F , с повышением давления на минералы на фронте замещения минерала A минералом A_2F) и изменение концентраций в растворе и содержаниях в породе компонентов a и f с приведенным расстоянием ω вдоль диффузионной колонки (б) для того же случая, что и на фиг. а

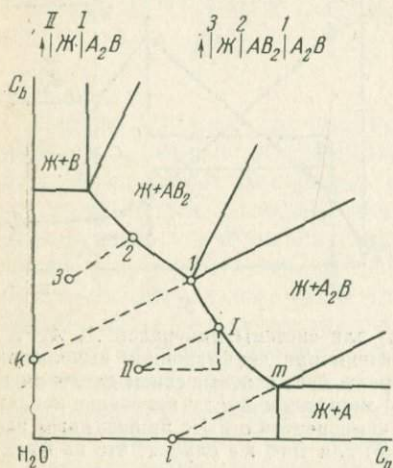
$A + Ж$, так что пустоты ее будут выполняться не только реакционным минералом A_2F , но и добавочным количеством минерала A . Поэтому возникнет зона $A + A_2F$, обогащенная сравнительно с исходной породой $A + Ж$ не только компонентом f , но и компонентом a . Если трещинный раствор недосыщен (точка 4 на фиг. 39, а), то около трещины A_2F подвергнется растворению. Таким образом, возникнет колонка:



В то время как в инфильтрационной колонке каждой зоне была свойственна определенная концентрация поровых растворов, а на границе зон происходило прерывное изменение концентраций раствора, в диффузионной колонке определенная концентрация свойственна границам зон, а на протяжении зон происходит постепенное изменение состава раствора. Поэтому в диффузионных колонках удобнее перенумеровать не самые зоны, как мы делали для инфильтрационных колонок, а их границы. Рассмотренный случай иллюстрируется концентрационной диаграммой фиг. 39, а и диаграммой относительное расстояние ω — концентрация C_i и содержание i компонентов (фиг. 39, б). На последней диаграмме виден пик концентрации C_a на фронте замещения $A \rightarrow A_2F$ и повышение содержания a в зоне выполненных пустот 1—2. В то время как концен-

трации компонентов в растворе изменяются вдоль колонки постепенно, содержания компонентов остаются постоянными в пределах каждой зоны, но прерывно изменяются на фронтах замещения. Колонка оказалась весьма сходной с инфильтрационной.

Пассивное повышение концентрации и содержания одного из компонентов может происходить и без местного повышения давления,



Фиг. 40. Концентрационная диаграмма $C_a - C_b$, на которой точки $I-3$ дают концентрации раствора на границах зон в случае диффузионного растворения минерала A_2B с разложением и выделением промежуточного минерала AB_2

I и II — то же, для растворения без разложения

а именно в случае «растворения с разложением». Пусть недосыщенный трещинный раствор вызывает диффузионное растворение минерала A_2B (фиг. 40). В простейшем случае растворения без разложения получится колонка: $\uparrow \uparrow \text{Ж} \mid A_2B$. В этом случае и при равенстве $D_a = D_b$ на концентрационной диаграмме $C_a - C_b$ (фиг. 40) составы трещинного раствора (II) и порового раствора зоны A_2B (I) должны лежать на прямой линии, параллельной коннодам соединения A_2B , имеющей тангенс наклона к оси абсцисс равный $1/2$, соответственно соотношению содержаний a и b в минерале A_2B . Это вытекает из следующих соображений. В зоне A_2B градиенты концентрации компонентов равны нулю. Поэтому для фронта растворения A_2B становится применимым упрощенное уравнение (15):

$$\omega_1^2 = 2D_a \frac{C_a^I - C_a^{II}}{a^I} = 2D_b \frac{C_b^I - C_b^{II}}{b^I} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta C_b}{\Delta C_a} = \frac{b}{a} \frac{D_a}{D_b}.$$

Отсюда вытекает, что растворение без разложения (при равенстве $D_a = D_b$) возможно лишь в том случае, если состав трещинного раствора II на концентрационной диаграмме фиг. 40 лежит на полосе между продолжениями двух крайних коннод минерала A_2B , т. е. между линиями $k - l$ и $m - l$.

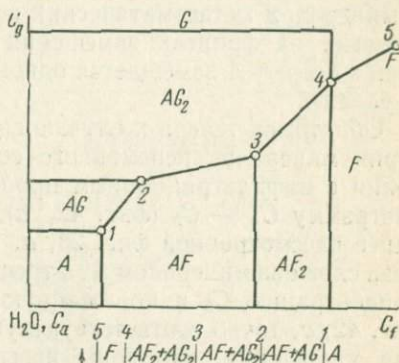
Если состав трещинного раствора лежит выше линии $k - l$, то при растворении A_2B возникнет поровый раствор, устойчивый

в отношении AB_2 , т. е. при растворении A_2B будет возникать избыток компонента b с образованием минерала AB_2 . В этом случае будем иметь колонку: $\uparrow \overset{3}{Ж} | \overset{2}{AB_2} | \overset{1}{A_2B}$ (фиг. 40).

Для фронта растворения AB_2 упрощенная формула (15) не применима, так как градиент концентрации в зоне растворяемого минерала AB_2 здесь не равен нулю [применима формула (14)]. Но во всяком случае при расположении точки 3 концентрации раствора

Фиг. 41. Проекция поверхности насыщенных растворов $C_a - C_f - C_g$ на плоскость $C_f - C_g$

1—4 — концентрации раствора на фронтах диффузионного замещения (минерал исходной породы A замещается одновременно двумя минералами AF и AG)

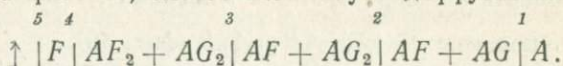


выше линии $k-1$ точка 2 концентрации раствора на фронте растворения AB_2 расположится выше точки 3 (поскольку происходит общий вынос компонента b) и выше точки 1 (поскольку A_2B здесь уже неустойчиво). Поскольку C_b здесь будет выше, чем в исходной породе A_2B , диффузия компонента b будет направлена не только в трещинный раствор, но и к фронту замещения $A_2B \rightarrow AB_2$. Таким образом, реакционная зона AB_2 будет обладать не только повышенной концентрацией b , но и повышенным содержанием b сравнительно с исходной породой, несмотря на общий вынос компонента b .

На фронте замещения одного минерала может возникнуть более одного реакционного минерала. Рассмотрим трехкомпонентную систему $a-f-g$. Поверхность концентраций насыщенных растворов изобразится некоторой поверхностью на пространственной модели с осями координат $C_a - C_f - C_g$; на фиг. 41 дана проекция этой поверхности на плоскость $C_f - C_g$. Каждому минералу соответствует некоторая часть этой поверхности насыщенных растворов, как это помечено на полях фиг. 41. Поля минералов, не содержащих компонента a , а именно F и G , проектируются на фиг. 41 в виде прямых линий. Поверхность насыщенных растворов будет деформироваться, если давление на минералы в разных зонах будет различным. Но мы для упрощения допускаем, что эта деформация не существенна.

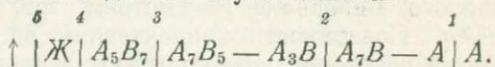
Пусть исходная замещаемая порода сложена одним минералом A , а трещинный раствор пересыщен минералом F , имеет высокую

концентрацию компонента g и низкую компонента a . Тогда, как показано на фиг. 41, может возникнуть диффузионная колонка:



Вдоль этой колонки C_f и C_g будут непрерывно уменьшаться от трещинного раствора до фронта замещения A , как видно из фиг. 41, а концентрация C_a — непрерывно возрастать. Если все минералы имеют постоянный состав, то изменения содержаний компонентов в минералах метасоматических зон будут происходить только прерывные, на фронтах замещения одних минералов другими. При этом минерал A замещается одновременно двумя реакционными минералами.

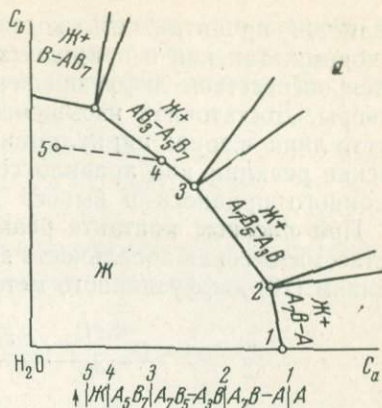
Обратимся теперь к случаю системы $a - b$, в которой устойчива серия минералов переменного состава. Для наглядного сопоставления с инфильтрационным процессом возьмем концентрационную диаграмму $C_a - C_b$ (фиг. 42, a), тождественную с диаграммой на ранее рассмотренной фиг. 23, a . Пусть, как и ранее, исходная порода сложена минералом A , а трещинный раствор имеет повышенную концентрацию C_b и пониженную C_a , изображаемую точкой 5 на фиг. 42, a , точно соответствующую точке 6 на фиг. 23, a . Допустим для упрощения, что зоны повышенного давления не возникают в силу наличия в породе резервных пустот или в силу присутствия дополнительного легко переотлагаемого минерала. Так как при диффузии концентрация раствора вдоль колонки изменяется непрерывно, то выпадение зон промежуточного состава, столь характерное для инфильтрационных процессов, при диффузионном метасоматозе невозможно. С приближением к трещине концентрация порового раствора изменяется непрерывно, двигаясь через точки 1, 2, 3, 4 (фиг. 42, a), а соответственно будет изменяться и состав изменяемой породы с непрерывным изменением состава минерала в пределах каждой зоны и с прерывным изменением на границах зон с образованием в данном случае колонки:



В отличие от инфильтрационной колонки (фиг. 23, a), при диффузии концентрация C_b в поровых растворах пород колонки не может достичь и тем более превзойти концентрацию C_b^0 в трещинной зоне, если процесс в целом идет с привнесом компонента b . Поэтому в диффузионной колонке не могут возникнуть наиболее богатые компонентом b минералы, как $B - AB_7$, которые возникли бы при инфильтрационном процессе (фиг. 23, a).

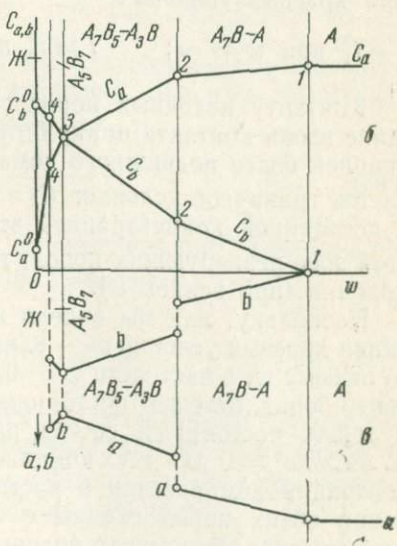
На диаграмме $\omega - C_{a,b}$ фиг. 42, b показано изменение концентраций компонентов a и b с расстоянием ω в соответствии с фиг. 42, a . Характерно увеличение ширины метасоматических зон с удалением от жильной трещины, типичное для диффузионной зональности. Пристроенная снизу диаграмма $\omega - a, b$ (фиг. 42, b)

Фиг. 42. Концентрационная диаграмма $C_a - C_b$ для системы $a - b$ (а), в которой возникают несколько двухкомпонентных минералов переменного состава (точки 1—4 — концентрация раствора на фронтах замещения минерала А исходной породы серией реакционных минералов с полным их растворением в тыловой зоне), изменение концентраций C_a и C_b в растворе с приведенным расстоянием w вдоль диффузионной колонки (б) для того же случая, что на фиг. а, и изменение содержаний компонентов a и b с приведенным расстоянием вдоль колонки w (в), для того же случая, что на фиг. а и б



показывает изменение содержания компонентов a и b с относительным расстоянием w от трещины. На фронтах замещения содержание изменяется прерывно при непрерывном изменении концентрации раствора. При составлении этой диаграммы принято, что передовая зона сложена одним минералом А и что при изменении состава a и b имеют равные парциальные объемы.

В зависимости от строения концентрационной диаграммы и концентрации воздействующего трещинного раствора реакции замещения могут сопровождаться как уменьшением объема минералов, с образованием пустот, так и увеличением. В последнем случае возникают зоны повышенного давления, в которых концентрации некоторых компонентов раствора могут достигнуть максимума, как показано на фиг. 39, а и б для C_a . При значительном различии давлений оно может разряжаться механическим перемещением минералов, т. е. изменением объема.



5. Биметасоматическая зональность при плоском и изогнутом контакте

В контакте двух химически неравновесных пород может иметь место их взаимодействие с образованием разделяющих их реакционных «биметасоматических» зон. Необходимым условием такой реакции

является пропитанность контактовой зоны пород водными растворами, так как в природных условиях такие реакции совершаются посредством диффузии компонентов пород через поровые растворы. Достаточная насыщенность пор растворами обычно имеет место лишь в зонах циркуляции растворов, и поэтому биметасоматические реакции, как правило, совершаются в условиях инфильтрационного привноса и выноса наиболее подвижных компонентов.

При плоском контакте реагирующих пород диффузионная биметасоматическая зональность должна подчиняться основным уравнениям (10) диффузионного метасоматоза:

$$\frac{w}{2} = -D_a \frac{d^2 C_a}{dw^2}; \quad \frac{da}{dw} = \dots = -D_k \frac{d^2 C_k}{dw^2}; \quad \frac{dk}{dw} \quad (10)$$

при краевых условиях

$$i = i_1^0 \text{ при } w = \infty; \quad i = i_2^0 \text{ при } w = -\infty \quad (i = a, \dots, k).$$

Контакту исходных пород соответствует $w = 0$. Если по трещине вдоль контакта циркулируют растворы с постоянной концентрацией более подвижного компонента f , то для этого компонента дается граничное условие: $C_f = C_f^0$ при $w = 0$. Если же растворы с постоянной концентрацией этого компонента просачиваются по всей зоне реагирующих пород, то имеем условие $C_f = C_f^0$ для всей колонки (при всяком w).

Поскольку, как мы видели в уравнениях (10), при полном задании краевых условий w — единственная независимая переменная, то любому w , в частности $w = 0$, соответствующему исходному контакту пород, отвечает постоянный состав метасоматической породы, а также постоянный состав раствора. Поскольку здесь $w = 0$, то $\partial^2 C_i / \partial w^2 = 0$ для всех компонентов. Вследствие постоянства концентраций компонентов в растворах у исходного контакта изменения обеих пород сходны с изменениями при околотрещинном метасоматозе. Возникнет колонка метасоматических зон с наибольшим изменением около исходного контакта, где обычно развивается мономинеральная порода.

Вследствие различной скорости диффузии разных компонентов, при биметасоматозе происходят правильные изменения соотношений между содержаниями компонентов с различной подвижностью. Особенно характерно явление десиликации, под которой понимается возрастание отношения глинозема к кремнезему в породе. В контакте полевошпатовых пород с карбонатными или с гипербазитовыми породами кремнезем диффундирует из полевошпатовой породы значительно быстрее глинозема, что и вызывает десиликацию исходной полевошпатовой породы. При плоском контакте и равномерной пропитанности пород растворами степень десиликации в каждой зоне постоянна.

Рассмотрим теперь случаи, когда диффузия направлена по радиусам сферических или цилиндрических поверхностей.

При диффузии в пространстве уравнение (3) должно быть замещено следующим:

$$\frac{\partial i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right).$$

Если диффузия направлена по радиусам сферы, то расстояние $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$. Производится замена переменных:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r},$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{\partial C}{\partial r}, \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{x^2}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} \right) \frac{\partial C}{\partial r}$$

и аналогично для производных по y и z . Подставляя эти производные в уравнение пространственной диффузии, получаем известную формулу диффузии по радиусам сферы:

$$\frac{\partial i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right). \quad (22)$$

Для диффузии по радиусам цилиндрической поверхности ($r = \sqrt{x^2 + y^2}$) аналогичным методом получаем:

$$\frac{\partial i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right). \quad (23)$$

В уравнениях (22) или (23) имеются две независимые переменные r и t . Эти уравнения сами по себе допускают замену обеих переменных одной переменной $w = r/\sqrt{t}$, аналогично замене при выводе уравнения (7). Такая замена в уравнении (23) дает:

$$\frac{w}{2} \frac{di}{dw} = D_i \left(\frac{d^2 C_i}{dw^2} + \frac{dC_i}{w dw} \right). \quad (24)$$

Краевые условия могут быть выражены через w уравнения (24) только в следующем простейшем случае метасоматоза. Пусть по оси цилиндра циркулирует раствор с постоянной концентрацией всех компонентов, и отсюда компоненты диффундируют по радиусам цилиндра в окружающие породы, производя их замещение. В этом случае краевые условия могут быть выражены через единственную переменную w : $C_i = C_i^0$ при $w = 0$; $i = i^0$ при $w = \infty$ ($i = a, \dots, k$). Это доказывает, что в указанном случае разрастание цилиндрических (или сферических) зон будет происходить без изменения их состава со временем. Однако в случае биметасоматоза с радиаль-

ной диффузией краевые условия не могут быть выражены через единственную переменную $\omega = r/\sqrt{t}$, так как здесь необходимым параметром является $r = r_0$ (где r_0 — радиус поверхности контакта). Они могли бы быть выражены через переменную $\omega = (r - r_0)/\sqrt{t}$, но такой переменной заменить обе переменные (r и t) в уравнениях (22) и (23) не удастся. Невозможность свести эти уравнения к одной переменной видна и из того, что когда замещение достигнет центра сферы или цилиндра ($r = 0$), то одна из исходных пород будет полностью исчерпана, тогда как другая сохранится, что, конечно, вызовет качественное изменение в процессе биметасоматоза. Отсюда видно, что при изогнутом контакте биметасоматическая колонка имеет два независимых параметра — расстояние $r - r_0$ и время t , т. е. по мере разрастания колонка должна претерпевать качественные изменения.

Для сравнения биметасоматоза при радиальной и линейной диффузии заменим в уравнениях (22) и (23) пару переменных r и t на пару $\omega = (r - r_0)/\sqrt{t}$ и t :

$$\left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_r = \left(\frac{\partial i}{\partial \omega}\right)_t \left(\frac{\partial \omega}{\partial t}\right)_r + \left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_\omega \left(\frac{\partial t}{\partial t}\right)_r = -\frac{r - r_0}{2t\sqrt{t}} \left(\frac{\partial i}{\partial \omega}\right)_t + \left(\frac{\partial i}{\partial t}\right)_\omega,$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_t = \left(\frac{\partial C}{\partial \omega}\right)_t \left(\frac{\partial \omega}{\partial r}\right)_t + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_\omega \left(\frac{\partial t}{\partial r}\right)_t = \frac{1}{\sqrt{t}} \left(\frac{\partial C}{\partial \omega}\right)_t,$$

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}\right)_t = \frac{1}{t} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \omega^2}\right)_t.$$

Подставляя в уравнение радиальной диффузии в сфере (22), получим:

$$\frac{\omega}{2} \frac{\partial i}{\partial \omega} - t \frac{\partial i}{\partial t} = -D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial \omega^2} + \frac{2\sqrt{t}}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \omega} \right). \quad (25)$$

Если в уравнение (3) линейной диффузии (плоский контакт) вместо $\omega = x/\sqrt{t}$ подставить для сопоставления $\omega = (x - x_0)/\sqrt{t}$, то выражение (7) не изменится:

$$\frac{\omega}{2} \frac{\partial i}{\partial \omega} = -D_i \frac{d^2 C_i}{d\omega^2}.$$

При r весьма большом и t весьма малом вторые члены в обеих частях уравнения (25) отпадают, и замещение идет как при плоском контакте.

Рассмотрим сечение у исходного контакта $\omega = (r - r_0)/\sqrt{t} = 0$, для которого обе части уравнения (7) линейной диффузии превращаются в нули, а уравнение (25) дает:

$$t \frac{\partial i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial \omega^2} + \frac{2\sqrt{t}}{r_0} \frac{\partial C_i}{\partial \omega} \right). \quad (26)$$

По мере течения времени t значение второго члена правой части уравнения все более возрастает, что обуславливает изменение содержания компонента в зоне первоначального контакта. Если порода выпуклой стороны контакта имеет более высокие содержание и концентрацию компонента i , то в контакте $\partial C_i/\partial w$ будет с самого начала взаимодействием положительно, тогда как величина $\partial^2 C_i/\partial w^2$ в начальный момент равна нулю, как при плоском контакте. Поэтому di/dt тоже должно быть положительным, т. е. с течением времени в зоне контакта повышается содержание компонентов, диффундирующих со стороны выпуклой части контакта, и, наоборот, понижается содержание компонентов, диффундирующих в сторону выпуклого контакта. В этом же смысле происходит изменение состава и в других сечениях колонки.

Итак, при радиальной диффузии происходит прогрессивное изменение состава биметасоматических зон по мере их разрастания, не свойственное линейному биметасоматозу. В особенности характерно явление прогрессивной десиликации. Более медленная диффузия глинозема сравнительно с кремнеземом приводит к тому, что при реакции полевошпатовых пород с карбонатными или гипербазитовыми породами отношение глинозема к кремнезему в первых возрастает. При плоском контакте разрастание биметасоматических зон не сопровождается изменением степени десиликации в них, если же полевошпатовая порода находится со стороны вогнутой части контакта, то в ней по мере разрастания биметасоматических зон должна прогрессивно возрастать степень десиликации (под степенью десиликации понимается отношение $(Al_2O_3/SiO_2)^{II}$: $:(Al_2O/SiO_2)^I$, где I относятся к исходной породе, а II к продукту ее замещения. Степень десиликации на выпуклой стороне контакта по мере разрастания зон должна, наоборот, уменьшаться. Аналогичные выводы можно получить и при более элементарном рассмотрении (Коржинский, 1948, стр. 106—110).

Прогрессивная десиликация должна иметь место также в тех случаях, когда полевошпатовая порода израсходуется или выйдет из диффузионного взаимодействия раньше, чем реагирующая с ней недосыщенная кремнеземом порода. Так, в дайках, залегающих среди карбонатных пород или гипербазитов, прогрессивная десиликация начинается после замещения исходной более богатой кремнеземом срединной части дайки. Прогрессивная десиликация также происходит при неравномерной и уменьшающейся с удалением от контакта пористости и трещиноватости силикатной пород. В этом случае по мере разрастания биметасоматических зон исходная порода все меньше принимает участие в взаимодействии, аналогично тому, как это происходит и при радиальной диффузии.

6. Соотношения скоростей диффузии вещества и теплопроводности в горных породах

Как показывают геологические наблюдения, диффузионный перенос вещества распространялся лишь на очень ограниченные расстояния. Так, мощность реакционных биметасоматических зон между химически неравновесными породами (скарны, биметасоматические оторочки пегматитовых жил в гипербазитах) обычно измеряется всего несколькими метрами. Иногда эта мощность достигает 10—15 м, но, по-видимому, в таких крайних случаях участвуют уже и инфильтрационные процессы. За это говорит то, что при большой мощности реакционных скарновых зон в них устанавливается явный привнос кремнезема и других компонентов, превосходящий количество, которое могло перемещаться диффузионным путем вследствие реакции между контактирующими породами. Точно так же мощность диффузионного метасоматоза в боках трещинных жил не превышает нескольких метров. Эти данные показывают, что диффузия вещества через горные породы совершается очень медленно сравнительно со скоростью инфильтрационных метасоматических процессов, которые распространяются на многокилометровые толщи пород.

В инфильтрационных метасоматических процессах, особенно совершающихся в трещинных зонах, большое значение имеет градиент температуры. В диффузионных метасоматических процессах влияния градиента температуры пока с достоверностью не было замечено. Это, конечно, связано с медленностью диффузии вещества через горные породы сравнительно с теплопроводностью последних, так что на тех расстояниях, на которые за данное время распространяется диффузия, температуры горных пород уже успевают почти выравняться. Хотя эти заключения достаточно подкрепляются геологическими наблюдениями, интересно все же иллюстрировать их простейшими расчетами, опираясь на экспериментальные данные.

Коэффициенты диффузии D электролитов и их ионов в водных растворах имеют размерность $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$. Так, при 25° коэффициент диффузии D имеет значения: для K^+ 1,96, Na^+ 1,33, Ca^{2+} 0,79, Cl^- $2,03 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ (Handbook, 1957), для Pb^{2+} $0,9 \cdot 10^{-5}$ (Лапухов, 1966).

Весьма ограничены данные по диффузии через поры водонасыщенных горных пород. Интересны новые экспериментальные данные А. С. Лапухова, который определял коэффициенты диффузии для азотнокислого свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ через различные водонасыщенные горные породы — алевролит, кварц-серицитовый сланец, рассланцованный кварцевый кератофир, метаморфизованный диабазовый порфирит. При пористости пород от 0,24 до 2,00% и комнатной температуре значения D лежали в пределах от $1,3 \cdot 10^{-6}$ до $7,6 \cdot 10^{-9}$

$\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, т. е. были в 10—10 000 раз ниже, чем в сплошном водном растворе.

С повышением температуры D возрастает. Для водных растворов зависимость от D температуры рассчитывается по формуле:

$$D_i = RT \frac{\lambda}{n_i},$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, λ — электропроводность ионов при данной температуре, n_i — валентность иона. Согласно расчетам А. С. Лапухова по этой формуле, при изменении температуры от 0 до 250° величина D возрастает примерно в 20 раз. Так, для K^+ коэффициент D возрастает от 1,0 до $16,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$.

Для экстраполяции до более высоких температур можно применить более общую формулу, действительную как для жидкостей, так и для газов (Физический энциклопедический словарь, т. I, стр. 622):

$$D = D_0 \exp(-E/RT), \quad (27)$$

где E — энергия активации. Для использования этой формулы надо опираться на величины D , определенные по крайней мере для двух температур, чтобы вычислить D_0 и E , которые для каждого вещества в первом приближении можно принять постоянными. Сделаем расчет для K^+ , для которого при 5° $D = 1,16 \cdot 10^{-5}$, а при 55° $D = 3,49 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ (Handbook, 1957, стр. 2—194). Из формулы (27) следует:

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{D_1}{D_2}. \quad (28)$$

Подставляя сюда значения D при двух температурах, получим $E_{\text{K}^+} = 4000 \text{ кал/г-атом}$. Далее вычисляем: $D_0 = 1625 \cdot 10^{-5} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} = 1,62 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$. Полученные значения E и D_0 укладываются в середину обычных для жидкостей пределов, как они даны в «Физическом энциклопедическом словаре» (1960): для E от 1000 до 10 000 кал/г-атом , а для D_0 — от 10^{-4} до $1 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$.

Полученные значения для E и D дают возможность по формуле (27) вычислить величину D_{K^+} при любой температуре. Ограничимся температурой 500°, соответствующей высокотемпературным метасоматическим процессам:

$$\ln D_{\text{K}^+} = \ln D_0 - \frac{E}{RT} = \ln 1625 - \frac{4000}{1,99 \cdot 773} = 4,69,$$

$$D_{\text{K}^+} = 109 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}.$$

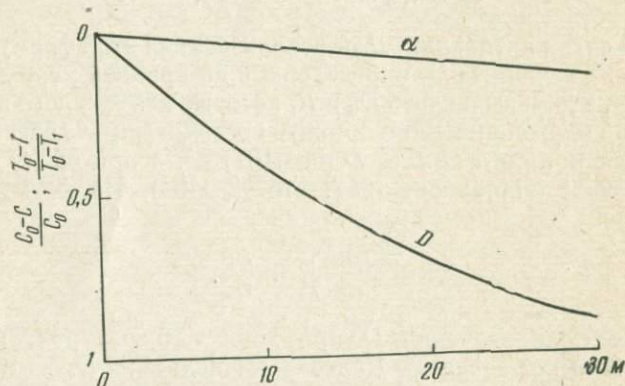
Исходя из приведенных данных А. С. Лапухова, при диффузии через поры водонасыщенных пород при пористости до 2% коэф-

коэффициент D уменьшится по крайней мере в 10 раз. Поэтому как наибольшую величину D_{K^+} для диффузии через поры горных пород при 500° мы примем $D_{K^+} = 11 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$.

Рассчитаем теперь скорость диффузии для случая, когда раствор с постоянной концентрацией C_0 иона K^+ протекает по трещине и отсюда K^+ диффундирует в боковые породы по системе пор водонасыщенных пород. Ограничимся наиболее благоприятным для диффузии случаем, когда раствор не реагирует с породами, т. е. K^+ не поглощается ими. Для этих условий действительна формула:

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{Dt}}, \quad (29)$$

где x — расстояние от трещины, t — время, erf — интеграл вероятности, C — искомая концентрация на расстоянии x в момент t , C_1 — первоначальная концентрация рассматриваемого компонента в поровых растворах. Для K^+ при температуре 500° , приняв $D_{K^+} = 11 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и пользуясь таблицами интеграла вероятности,



Фиг. 43. Изменение с расстоянием температуры горных пород (кривая α) и концентрации компонента в поровых растворах (кривая D) около источника с постоянными температурой и концентрацией компонента растворов для времени $t = 500$ лет

Для коэффициента температуропроводности принято $\alpha = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, для коэффициента диффузии $D = 11,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$.

найдем, что концентрация K^+ сравняется на 50% ($C_0 - C / C_0 - C_1 = 0,5$) на расстоянии 10 м через 317 лет, на расстоянии 12,5 м — через 500 лет, на расстоянии 20 м — через 1270 лет, на расстоянии 125 м — через 50 000 лет.

На диаграмме фиг. 43 показана зависимость концентрации от расстояния через 500 лет.

Рассчитанная таким образом скорость диффузионного выравнивания концентраций представляется неожиданно большой. При метасоматизме эта скорость значительно сокращается, так как концентрация привносимых компонентов стабилизируется реакциями поглощения их при метасоматических реакциях. Возможно также, что следовало взять более низкие D для диффузии через водонасыщенные горные породы.

Теперь обратимся к расчету выравнивания температур в горных породах.

Возьмем коэффициент теплопроводности $K = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ кал} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, обычный для гранита (Clark, 1966, стр. 461). Для водонасыщенных пород теплопроводность увеличивается примерно на 10% (там же, стр. 471). Повышение температуры понижает теплопроводность горных пород. Так, повышение температуры на 300° понижает K гранита примерно на 30%, тогда как для габбро и диабазы повышение температуры даже на 400° не меняет заметно теплопроводности (там же, стр. 468—469). Примем понижение K для гранита при повышении температуры с 20 до 500° на 35%.

Для расчета нам нужен коэффициент температуропроводности $\alpha = K/\rho C_p$, где ρ — плотность породы, а C_p — ее теплоемкость. Приняв для гранита $\rho = 2,65$ и для $500^\circ C_p = 0,27 \text{ кал/град}$ (Берч, Шерер, Спайсер, 1949, стр. 223), получим для гранита при 500° :

$$\alpha = \frac{7,8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,1 \cdot 0,65}{2,65 \cdot 0,27} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Пусть в трещине течением раствора поддерживается постоянная температура T_0 и отсюда тепло распространяется диффузионно на окружающие горные породы, имеющие первоначальную температуру T_1 . Уравнение теплопроводности в этом случае аналогично уравнению диффузии:

$$\frac{T_0 - T}{T_0 - T_1} = \operatorname{erf} \frac{2}{2\sqrt{\alpha t}}, \quad (30)$$

где T — температура в сечении с параметрами x и t .

Для сечений с $T_0 - T/T_0 - T_1 = 0,5$ (температура выравнялась на 50%) имеем $x/2\sqrt{\alpha t} = 0,477$. Приняв $\alpha = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, для расстояния 10 м получим $t = 4,4$ года (тогда как для аналогичного выравнивания концентраций мы получили 317 лет). Через 317 лет в сечении $x = 10$ м (где концентрация будет выравнена на 50%) температура будет выравнена уже на 94% ($T_0 - T/T_0 - T_1 = 0,06$). Если при этом $T_0 = 500^\circ$, а $T_1 = 100^\circ$, то в этот момент [$t = 317$ лет, $x = 10$ м, $(C_0 - C)/C_0 - C_1 = 0,5$] градиент температуры будет всего $2,4^\circ \text{ град/м}$.

Таким образом, в зонах, на протяжении которых совершается диффузия порообразующих компонентов, температурные градиенты незначительны и вряд ли могут дать ощутимые термодиффузионные эффекты.

Расчет по формуле (30) показывает, что температура на расстоянии 1 км от источника тепла выравняется на 50% через 44 000 лет. Однако в зонах метаморфизма существуют восходящие потоки просачивающихся растворов, которые, по-видимому, сильно ускоряют прогревание толщ пород.

На фиг. 43 дана диаграмма распределения температуры и концентрации компонента с расстоянием через 500 лет после начала диффузионных процессов при принятых нами коэффициентах $D = 11 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ и $\alpha = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ

Возникновение правильной зональности при метасоматических замещениях давно описывалось многими авторами. С начала 20-х годов данного столетия особое внимание привлекали правильные метасоматические оторочки в контактах пегматитов с гипербазитами. Они рассматривались как результат обменных реакций между пегматитовой магмой и боковой породой (Ферсман, 1940). Позднее в известной статье Филлипса и Хесса аналогичные оторочки были более правильно объяснены как результат диффузионного взаимодействия кристаллических гипербазитов с кристаллическими полевошпатовыми породами при условии наличия гидротермальных растворов. Этот процесс рассматривался ими как «метаморфическая дифференциация», не сопровождавшаяся привнесом или уносом вещества гидротермальными растворами (Phillips, Hess, 1936). На примере флогопитовых и лазуритовых, а затем и скарновых месторождений мною была развита теория биметасоматоза, согласно которой образование диффузионных реакционных оторочек между породами происходит в условиях «вполне подвижного» поведения ряда компонентов, привносимых или уносимых потоком гидротермальных растворов (Коржинский, 1945, 1947а, 1948). Мною была рассмотрена и физико-химическая схема разрастания диффузионной околотрещинной зональности (Коржинский, 1946). Аналогичное толкование зональности околотрещинного изменения было развито также Р. Сейлс и Ч. Мейер (Sales, Meyer, 1950).

Во всех упомянутых работах принималось одновременное разрастание нескольких метасоматических зон. Однако вплоть до недавнего времени такое толкование шло в разрез с мнением большинства авторов, принимавших, что метасоматические зоны разного состава образовались не одновременно, а под воздействием различных последовательно сменявших друг друга растворов разного исходного состава, но следовавших по тем же трещинам (гипотеза «пульсации»). Такого рода пульсационные представления развивались, например, в известной монографии Т. Лавринга (Lovering, 1949).

Смена воздействующих растворов в отдельных случаях, конечно, может иметь место. Но существенно то, что, как показывает

теория метасоматической зональности, в общем случае взаимодействия гидротермальных растворов с горными породами должно происходить одновременное разрастание нескольких метасоматических зон. Это действительно и для диффузионных процессов, и для инфильтрационных.

Интересным выводом из теории является тенденция к образованию резких фронтов замещения, на каждом из которых один из минералов породы полностью замещается. Этот вывод автора первоначально подвергался весьма резкой критике и даже рассматривался как нелепый, логически невозможный. Между тем такие резкие фронты замещения действительно часто наблюдаются в метасоматических породах; ранее они рассматривались как доказательство наличия нескольких стадий метасоматоза, разделенных перерывом во времени и поступлением новых растворов. Вместе с тем резкость фронтов замещения часто смягчается влиянием неравномерной пористости или влиянием поверхностной энергии кристаллов, когда около фронта замещения сохраняются реликты незамещенных минералов или (при преобладающем полном замещении мелких кристаллов минерала) вырастают отдельные более крупные и совершенные кристаллы того же минерала. Инфильтрационный метасоматоз при наличии температурного градиента, кроме образования резких фронтов замещения, может выражаться также в постепенном изменении количественных соотношений минералов.

Теоретический вывод о постоянстве состава инфильтрационных и диффузионных зон при их разрастании вполне соответствует наблюдению, что состав метасоматических зон не зависит от мощности проявления метасоматоза. Исключением являются некоторые случаи биметасоматоза с прогрессивной десиликацией полевошпатовых пород, реагирующих с гипербазитами или карбонатными породами. Под десиликацией понимается повышение отношения содержания глинозема к кремнезему по мере разрастания диффузионных зон. Прогрессивная десиликация должна наступить, если полевошпатовая порода находится во внутренней стороне изогнутого контакта (т. е. со стороны центра кривизны), как было показано выше. Аналогичные условия наступают, если исходная полевошпатовая порода израсходуется ранее, чем гипербазитовая или карбонатная, или же если это устранение исходной полевошпатовой породы вызвано ее неравномерной пористостью и трещиноватостью. При инфильтрационном метасоматозе нет оснований для прогрессивных изменений состава разрастающихся зон, если только влияния градиентов температуры и давления несущественны.

Важнейшее свойство метасоматических процессов — тенденция к уменьшению числа сосуществующих минералов. Отдельные замещения с возрастанием числа минералов тоже возможны, но основной чертой замещения является переход компонентов в подвижное состояние с соответствующим уменьшением числа сосуществующих минералов вплоть до мономинеральной породы как оконча-

тельного продукта воздействия раствора произвольного состава. Если замещение не доходит до конца и в последней (тыловой) зоне остается более одного одновременного минерала, то количественное соотношение между этими минералами зависит от соотношения определенных наиболее инертных компонентов исходной замещенной породы.

Эти особенности имеют важное значение для отличия метасоматических образований от магматических и метаморфических. Для магматических пород характерна одновременная кристаллизация нескольких минералов, количественное соотношение которых определяется котектическими и эвтектическими составами магмы, вследствие чего им свойствен более или менее однородный количественный минеральный состав. Так, при гранитизации различных пород возникают граниты довольно постоянного количественного минерального состава, который не может быть объяснен наследованием содержаний наиболее инертных компонентов при метасоматическом замещении исходных пород. Отсюда видна ошибочность представлений трансформистов о метасоматическом происхождении гранитов. Вместе с тем гранитизация несомненно является замещением, при котором частично сохраняются наиболее грубые черты текстуры гранитизированных пород. Отсюда возникло представление о гранитизации как магматическом замещении под влиянием потоков восходящих «транзмагматических» или «сквозьмагматических» растворов (Коржинский, 1952б).

Теория дает возможность установить критерии различия диффузионных и инфильтрационных метасоматических образований. Наиболее важный признак это тот, что повышение активности привносимых компонентов в ходе метасоматоза возможно только при инфильтрационном, но не при диффузионном метасоматозе. Особое значение имеет взаимное усиление активности оснований в силу кислотно-основного взаимодействия в растворе (Коржинский, 1956). При втекании растворов в породы основного состава (карбонатные, гипербазиты и пр.) в них усиливается активность всех оснований, что может привести к осаждению рудных минералов и к повышению активности щелочных металлов. Вследствие значительной диффузионной способности щелочных металлов (калия, натрия) вокруг участков основных пород, подвергающихся инфильтрационному замещению, возникают ореолы повышенной «отраженной щелочности». Примеры такого рода широко распространены. Так, при пропилитизации, при которой калиевые полевые шпаты на больших площадях подвергаются альбитизации, около известняков остается устойчивый калиевый полевой шпат. При региональном метаморфизме в контактах доломитов нередко развиваются щелочные амфиболы и пироксены, даже нефелин и другие щелочные минералы, тогда как в окружающих гнейсах и сланцах развиваются ассоциации нормальной щелочности. В связи с повышением щелочности в таких случаях повышается также активность кислорода.

Наоборот, при метаморфизме джеспилитов повышенное содержание в них кислорода (освобождаемого при превращении гематита в магнетит) приводит к повышению щелочности растворов с развитием в зонах инфильтрации растворов щелочных амфиболов и пироксенов (Коржинский, 1963). Эти случаи повышения активности компонентов проявляются только в зонах более интенсивной циркуляции поровых растворов и невозможны при диффузионных процессах, так как диффузия ведет к выравниванию активности компонентов. Широкое распространение такого рода явлений при метаморфизме доказывает инфильтрационный его характер. Высказываемые время от времени представления о диффузионном характере метаморфизма и о дальнейшей диффузионной миграции компонентов в земной коре безусловно ошибочны.

Другим признаком различия является весьма ограниченная или даже исчезающая переменность состава минералов в инфильтрационных метасоматических колонках при полном проявлении переменности состава минералов в диффузионных колонках. Так, например, в разрезах биметасоматических скарновых зон составы пироксена и граната могут постепенно изменяться от диопсида и гроссуляра в эндоскарнах почти до салита и андрадита в экзоскарнах, тогда как в инфильтрационных скарновых трубах составы пироксена и граната отличаются значительным постоянством.

Явления прогрессивной десиликации свойственны только диффузионным процессам.

Вследствие быстрого уменьшения скорости диффузии с расстоянием градиенты температуры не могут иметь существенного значения при диффузионных процессах, а градиенты давления могут иметь лишь местное значение при диффузионном механизме выравнивания неравномерных тектонических напряжений в породах. Но при инфильтрационных процессах, поскольку они распространяются на большие расстояния, градиенты температуры и давления, конечно, имеют очень большое значение. С ними несомненно связана вертикальная зональность послемагматических метасоматических процессов.

Закономерная смена явлений кислотного выщелачивания (например, грейзенизации) около контактов гранитоидных массивов преобладающим осаждением оснований в удалении от них наводит на мысль, что с понижением температуры кислотность послемагматических растворов сначала повышается, а потом понижается (Коржинский, 1955). Однако такое объяснение не достаточно, так как смена кислотного выщелачивания осаждением оснований не приурочена к какой-либо изотерме, а проявляется вдоль почти всей колонны восходящих послемагматических растворов. Более полное объяснение дает гипотеза «опережающей волны кислотности», изложенная в этой работе. Она объясняет также явление «гидротермальной кислотно-основной дифференциации» с мобилизацией металлов, рассеянных в горных породах на пути просачивания

растворов, и с их концентрированным осаждением в жилах и возникновением в одних случаях «ореолов рассеяния» около рудных тел (преимущественно в телетермальной области), а в других — «ореолов выщелачивания» (преимущественно в приконтактных зонах активных массивов).

Образование волны кислотности непосредственно связано с кристаллизацией магмы. В прогрессивную стадию метаморфизма проявления какой-либо волны кислотных компонентов не наблюдаются. Поэтому проявления волны кислотности могут рассматриваться как доказательства связи соответствующих процессов с магматическими процессами. Вероятно, этот критерий может быть использован для различия между минеральными месторождениями магматогенными, с одной стороны, и образованными циркуляцией подземных вод без участия магматических процессов — с другой.

В современной советской литературе изучению метасоматической зональности с анализом поведения различных компонентов при метасоматозе уделяется большое внимание. Из обширной литературы, посвященной этому вопросу, можно указать интересные работы В. А. Жарикова (1959), В. А. Жарикова и Б. И. Омеляненко (1965), А. С. Павленко (1963), Л. Л. Перчука (1964), Ю. В. Казицына и Г. В. Александрова (1959).

ЛИТЕРАТУРА

- Берч Ф. Р., Шерер Дж., Снайсер Т. Справочник для геологов по физическим константам. ИЛ, 1949.
- Глаголев А. А. Проявления гипогенного оруденения в железистых кварцитах Курской Магнитной Аномалии.— Изв. АН СССР, серия геол., № 8, 1957.
- Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара.— Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 14, 1959.
- Жариков В. А. Экспериментальное исследование кислотно-основного фильтрационного эффекта.— В кн.: Конференция «Проблемы постмагматического рудообразования», т. I. Прага, 1963.
- Жариков В. А. О возможной геохимической роли электрокинетических явлений.— Сб.: Проблемы геохимии. Изд-во «Наука», 1965.
- Жариков В. А., Дюжикова Т. Н., Максакова Э. М. О различной скорости фильтрации анионов и катионов при просачивании растворов через тонкопористые фильтры.— Докл. АН СССР, т. 141, № 1, 1961.
- Жариков В. А., Дюжикова Т. Н., Максакова Э. М. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта.— Изв. АН СССР, серия геол., т. 27, вып. 1, 1962.
- Жариков В. А., Дюжикова Т. Н., Максакова Э. М. О фильтрационном эффекте в растворах электролитов.— Изв. АН СССР, серия геол., № 10, 1963.
- Жариков В. А., Омеляненко Б. И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями.— В кн.: Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов. Под ред. Е. Т. Шаталова. Изд-во «Недра», 1965.
- Казицын Ю. В., Александров Г. В. О метасоматической зональности при аргиллизации гранит-порфиров около рудных тел.— Геол. рудных месторожд., № 5, 1959.
- Коржинский Д. С. Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе.— Изв. АН СССР, серия геол., № 1, 1936.
- Коржинский Д. С. Петрологический анализ флогопитовых и мусковитовых месторождений Восточной Сибири.— Сб.: Слюды СССР. ОНТИ, 1937.
- Коржинский Д. С. Понятие о геохимической подвижности элементов.— Записки Всес. Мин. об-ва, ч. 71, вып. 3—4, 1942.
- Коржинский Д. С. Образование контактовых месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1945.
- Коржинский Д. С. Метасоматическая зональность при околотрещинном метаморфизме и жилы.— Записки Всес. Мин. об-ва, ч. 75, вып. 4, 1946.
- Коржинский Д. С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 29, 1947а.
- Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект в растворах и его значение в геологии.— Изв. АН СССР, серия геол., № 2, 1947б.

- Коржинский Д. С.* Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 68, 1948.
- Коржинский Д. С.* Факторы равновесия при метасоматозе.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1950.
- Коржинский Д. С.* Инфильтрационная метасоматическая зональность и образование жил.— Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1951а.
- Коржинский Д. С.* Вывод уравнения инфильтрационной метасоматической зональности.— Докл. АН СССР, т. 77, № 2, 1951б.
- Коржинский Д. С.* Общие свойства инфильтрационной метасоматической зональности.— Докл. АН СССР, т. 78, № 1, 1951в.
- Коржинский Д. С.* Вывод уравнения простой диффузионной метасоматической зональности.— Докл. АН СССР, т. 84, № 4, 1952а.
- Коржинский Д. С.* Различие инфильтрационной и диффузионной метасоматической колонки в отношении минералов переменного состава.— Докл. АН СССР, т. 86, № 3, 1952б.
- Коржинский Д. С.* Гранитизация как магматическое замещение.— Изв. АН СССР, серия геол., № 2, 1952в.
- Коржинский Д. С.* Теория инфильтрационного метасоматоза с образованием реакционных минералов.— Изв. АН СССР, серия геол., № 4, 1953а.
- Коржинский Д. С.* Инфильтрационный метасоматоз при наличии температурного градиента и приконтактового метасоматического выщелачивание.— Записки Всес. Мин. об-ва, ч. 82, вып. 3, 1953б.
- Коржинский Д. С.* Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд-во АН СССР, 1955.
- Коржинский Д. С.* Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах.— Геохимия, № 7, 1956.
- Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов.— Изд-во АН СССР, 1957а.
- Коржинский Д. С.* Режим кислотности послемагматических растворов.— Изв. АН СССР, серия геол., № 12, 1957б.
- Коржинский Д. С.* Гидротермальная кислотно-щелочная дифференциация.— Докл. АН СССР, т. 122, № 2, 1958.
- Коржинский Д. С.* Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералообразовании.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1963.
- Коржинский Д. С.* Общие закономерности постмагматических процессов.— В кн.: Конференция «Проблемы постмагматического рудообразования», т. II. Прага, 1965.
- Коржинский Д. С.* Математическая модель опережающей волны кислотности.— Докл. АН СССР, т. 170, № 2, 1966.
- Лалухов А. С.* О диффузионном переносе вещества в трещинных полостях и сквозь межзерновое пространство водонасыщенных горных пород.— Геология и геофизика, № 12, 1966.
- Овчинников Л. Н.* Геохимическая подвижность элементов по экспериментальным данным.— Докл. АН СССР, т. 109, № 1, 1956.
- Овчинников Л. Н., Масалович А. М.* Некоторые экспериментальные данные по фильтрации растворов при повышенных температурах и давлениях.— Материалы ко 2-й конференции по околорудному метасоматизму. Л., Изд-во Мин-ва геологии СССР, 1966.
- Овчинников Л. Н., Шур А. С.* О фильтрационном эффекте при просачивании растворов через минеральные фильтры.— Труды 4-го совещ. по эксперим. минералогии и петрографии, вып. II. Изд-во АН СССР, 1953.
- Овчинников Л. Н., Шур А. С.* Исследование инфильтрации растворов под давлением.— Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 6, 1956.
- Павленко А. С.* Щелочно-метасоматические процессы приконтактового типа.— В кн.: Геохимия щелочного метасоматоза. Изд-во АН СССР, 1963.

- Перчук Л. Л.* Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий центрального Туркестана — Алая. Изд-во «Наука», 1964.
- Ферсман А. Е.* Пегматиты, т. I. Изд-во АН СССР, 1940.
- Физический энциклопедический словарь, т. I. Статья «Диффузия». Изд-во «Советская энциклопедия», 1960.
- Шур А. С., Овчинников А. С.* Роль двойного электрического слоя в капиллярах при фильтрации растворов.— Сб.: Исследование природного и технического минералообразования (по материалам VII совещ. по эксперим. минералогии и петрографии, Львов, 1964). Изд-во «Наука», 1966.
- Эриллер Б. В.* О применении ультрафильтрации для разделения коллоидов и кристаллоидов.— Ж. физ. химии, т. 5, вып. 10, 1934.
- Clark S. P., Jr.,* Editor. Handbook of physical constants.— Geol. Soc. Amer., memoir 97, 1966.
- Hacker W.* Konzentrationsänderung in Elektrolitlösungen bei der Filtration durch Kolloidmembranen.— Kolloid-Zeitschr., Bd. 94, H. 1, 1941.
- Handbook. Amer. Inst. Physics., Mc. Graw-Hill. 1957.
- Lovering T. S.* Rock alteration as a guide to ore-East Tintic district, Utah.— Monograph 1. Econ. Geol. Publishing Co., 1949.
- Mackay R.* The control of impounding structures on the ore deposition.— Econ. Geol., v. 41, N 1, 1946.
- Phillips A. H., Hess H. H.* Metamorphic differentiation at contacts between serpentinite and siliceous country rocks.— Amer. Min., v. 21, N 6, 1936.
- Sales R., Meyer Ch.* Interpretation of wall-rock alteration at Butte, Montana.— Quart. Colorado School of Mines., v. 45, N 1 B., 1950.
- Tompson B., Jr.* Local equilibrium in metasomatic processes. Research in Geochemistry, edited by P. H. Abelson. 1959.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список основных обозначений	3
Введение	5
Глава I. Общие вопросы	
1. Виды метасоматических процессов и их термодинамические параметры	7
2. Кристаллизационное давление минералов	11
3. Фильтрационный эффект	14
Глава II. Изотермическая инфильтрационная метасоматическая зональность	
1. Вывод основных уравнений инфильтрационной метасоматической зональности	18
2. Основные свойства инфильтрационной метасоматической зональности	21
3. Схемы простейших колонок, сложенных однокомпонентными минералами	30
4. Свойства концентрационных диаграмм	35
5. Случаи химического взаимодействия компонентов в растворе	38
6. Инфильтрационные колонки с минералами-соединениями	44
7. Изобарическая метасоматическая зональность	54
Глава III. Инфильтрационный метасоматоз при наличии температурного градиента	
1. Инфильтрация раствора постоянного состава	56
2. Инфильтрационный метасоматоз при прохождении волны кислотных компонентов	63
Глава IV. Диффузионная метасоматическая зональность	
1. Вывод основных уравнений диффузионной метасоматической зональности	77
2. Общие особенности диффузионной метасоматической зональности	79
3. Околотрещинная диффузионная зональность с однокомпонентными минералами	82
4. Диффузионные колонки с минералами-соединениями	87
5. Биметасоматическая зональность при плоском и изогнутом контакте	93
6. Соотношения скоростей диффузии вещества и теплопроводности в горных породах	98
Глава V. Геологические выводы	
Литература	108

Дмитрий Сергеевич Коржинский
Теория метасоматической зональности

Утверждено к печати

*Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР*

Редактор издательства *А. И. Жилина*
Художник *Г. А. Астафьева*
Технический редактор *И. Н. Жмуркина*

Сдано в набор 19 IX 1968 г. Подписано к печати 27 XII 1968 г.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 7. Уч.-изд. л. 6,2.
Тираж 2150 экз. Т-17672. Тип. зак. 1111. Цена 60 коп.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». Москва Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
11	1 стр.	$= i\rho^s$	$= i^s$
16	9 стр.	$= \varphi\omega_0 - \omega_i$	$= \varphi\omega_0 = \omega_i$
56	2 стр.	$\partial C_i / \partial v$	$\partial C_i / \partial x$
70	5 стр.	$\frac{Aq\pi}{kl}$	$\frac{Aq\pi}{kl}$
70	11 стр.	пороговым	поровым
85	12 стр.	$- RT \frac{\rho_g}{C_g} \left(\frac{dC_a}{dw} \right)$	$- RT \frac{\rho_g}{C_g^2} \left(\frac{dC_g}{dw} \right)^2$
101	11 стр.	$\operatorname{erf} \frac{2}{2\sqrt{\alpha t}}$	$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}$

60 коп.

5536