

УДК 543.51:549.0

**ОЦІНКА ПАРАМЕТРІВ МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ  
ЗА ЛЕТКИМИ ПРОДУКТАМИ ПІРОЛІЗУ МІНЕРАЛІВ**

**Г. Кульчицька, Д. Возняк**

*Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення НАН України  
03680, м. Київ, просп. акад. Паладіна, 34;  
Відділ фізичних методів дослідження руд ІПФ НАНУ, м. Київ  
E-mail: annk@viptelecom.net*

Склад летких елементів у мінералах неминує повинен реагувати на зміну термодинамічних параметрів мінералоутворення. Зроблено спробу відтворити *PT*-умови утворення мінералів за складом їхніх продуктів піролізу в межах 50–1050°C. Показано, що зі збільшенням глибини формування порід співвідношення  $CO_2/CO$  в продуктах піролізу зростає порівняно з  $H_2O/H_2$ .

*Ключові слова:* піроліз мінералів, леткі елементи, *PT*-параметри, газовий хроматографічний аналіз.

Двадцять століття ознаменувалося бурхливим розвитком досліджень флюїдних включень у мінералах, які по праву називають найдостовірнішими носіями інформації про умови мінералоутворення. Однак методи термобарогеохімії можна застосувати лише до вибіркового геологічного утворення. “Німою” є більша частина мінералів, і першопрчина цього – мікроскопічні розміри включень. Століття XXI повинно забезпечити нас новими методами дослідження включень, що не обмежені можливостями оптичного мікроскопа.

Спроби використати склад летких компонентів мінералів для реконструкції умов мінералоутворення роблять відколи існує газовий аналіз мінералів, і небезсупішно. Здебільшого результати газового аналізу використовують для характеристики хімічного складу мінералоутворювальних флюїдів, ґрунтуючись на припущенні, що дані газового аналізу відображають склад флюїдних включень у мінералі. На підставі аналізів валового складу включень розроблено критерії розшуку “сліпих” тіл, прогнозування та оцінювання виявленого зруденіння, що дало задовільні результати, особливо в поєднанні з методом декрепітації [2, 9, 11 та ін.]. Відомі спроби оцінити за складом продуктів піролізу параметри мінералоутворення, зокрема, ступінь окиснення флюїдів [7] і температуру [13]. Що ж до визначення тиску за леткими компонентами мінералів, то нам такі праці невідомі, хоча на коливання співвідношення  $CO_2/H_2O$  в газовій суміші залежно від ступеня метаморфізму порід, глибини їхнього формування й розташування рудного тіла неодноразово звертали увагу [1, 3, 4, 8, 10, 12 та ін.]. На думку деяких авторів, саме тиск належить до найважливіших чинників стану гідротермальних систем на стадії мобілізації, транспортування і концентрації рудних компонентів Регресивно направлені зміни цього термодинамічного параметра найчастіше є першопрчиною порушення рівноваги в

геосистемі, що завершується рудоутворенням [6]. Найчутливіше реагують на зміну цього параметра флюїдні компоненти.

Зі збільшенням об'єму банку даних з газового аналізу стало зрозумілим, що флюїдні включення – це лише один із аспектів розміщення летких елементів у мінералах.

Поряд із удосконаленням методики добування й аналізу газової суміші з мінералів розширювалися знання стосовно місцезнаходження летких елементів, які можуть перебувати у мінералі в трьох основних позиціях: молекулярні гази, фізично сорбовані у порах і на поверхні зерен; молекулярні гази, механічно утримувані у флюїдних включеннях; хемосорбовані групи і комплекси з леткими елементами, внаслідок руйнування яких утворюються леткі сполуки. Між цими трьома групами є тісний зв'язок – леткі елементи можуть переходити з однієї групи в іншу залежно від змін, яких зазнає мінерал у природних чи лабораторних умовах (наприклад, унаслідок нагрівання або механічного розтирання). Тому, на нашу думку, дуже важливо, екстрагуючи леткі компоненти з мінералу термічним чи механічним способом, дотримуватись однакових умов екстракції (розмір фракції, об'єм наважки, температура, час тощо).

Порівнювати можна лише дані аналізів газу, добутого в ідентичних умовах.

Спеціально сконструйована кріометрична приставка до газового хроматографа дала нам змогу [5] визначати методом піролітичної хроматографії вміст найпоширеніших летких компонентів у мінералі з однієї наважки, а методика поетапного відбору піролізного газу через певні проміжки підвищення температури – виявляти динаміку виділення окремих компонентів газової суміші в температурному полі. Зроблено висновок, що хемосорбовані леткі елементи (H, N, S, F, Cl, C тощо) є такими самими домішками у мінералах, як інші метали й неметали, яких мінерал намагається позбутися, щоб зменшити внутрішню енергію кристалів. Леткі домішки найчутливіші до будь-яких змін температури, тиску і потенціалу кисню в середовищі мінералоутворення, тому склад цих домішок обов'язково повинен віддзеркалювати умови кристалізації мінералу та його подальших змін. Важливо лише виявити способи реконструкції цих умов.

Накопичений матеріал свідчить, що конкретна мінеральна проба має порівняно стабільний склад не лише летких елементів, а й певних сполук цих елементів. Чим рівномірніший мінеральний склад проби, тим стабільніший склад газової суміші для відквартованих наважок проби. Для прикладу в табл. 1 наведено дані стосовно коливань вмісту  $\text{CO}_2$  у трьох мікропробах з одного взірця керну, які візуально дещо відрізняються за мінеральним складом.

Середнє відхилення вмісту  $\text{CO}_2$ -компонента для трьох мікропроб становить 24 %. Для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  й  $\text{H}_2$  воно дещо вище і, відповідно, дорівнює 31, 41 і 68 %. Найзначніші коливання властиві  $\text{H}_2$ , частково через погану чутливість аналізу до водню, проте вони не перевищують 100 %. На вміст компонентів впливає розмір фракції, термін і спосіб її зберігання та низка інших чинників, однак найбільші відхилення спричинені нерівномірним розподілом компонентів у межах проби. Флюїдні включення в мінералах у цілому збільшують середнє відхилення.

Опрацювання результатів сотень аналізів засвідчило, що співвідношення  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  у пробах, хоча й залежить від глибини формування геологічних утворень, не може бути використане як показник умов мінералоутворення з огляду на нерівномірний розподіл вуглецю й водню між мінералами [6].

Таблиця 1

Вміст CO<sub>2</sub> в тонкозернистих метапегматитах  
Полохівського рудного поля, мкл /г проби

Мікропроба	Наважки	Температурні інтервали піролізу, °С					
		50–250	250–450	450–650	650–850	850–1050	50–1050
Лейко-кратовий польово-шпатовий пегматит. Фракція 0,5–1,0 мм	1	0,46	3,36	8,22	4,86	16,00	32,90
	2	0,98	1,02	6,96	6,86	12,96	31,76
	3	0,52	3,76	5,96	4,08	7,58	21,90
	4	0,58	4,60	4,60	5,84	8,94	24,56
	5	0,38	3,89	3,89	3,88	12,18	24,22
	Середнє значення для п'яти наважок	0,58	3,93	5,93	5,1	11,53	27,07
	Середнє відхилення, %	27,1	7,8	22,7	19,5	22,7	15,6
Та ж порода з гранатом. Фракція 1–2 та 0,5–1,0 мм	Середнє значення для 17 наважок	1,07	4,32	8,02	6,98	13,47	33,87
	Середнє відхилення, %	26,0	21,1	22,9	49,6	34,0	26,4
Та ж порода з біотитом. Фракція 0,5–1,0 мм	Середнє значення для шести наважок	0,68	4,86	13,94	13,55	19,3	52,38
	Середнє відхилення, %	23,9	18,6	6,2	29,0	33,5	18,6

Необхідно використовувати відносні кількості цих сполук у газовій суміші, наприклад, стосовно суми всіх компонентів з вуглецем чи з воднем, що визначені такими коефіцієнтами:

$$K_{CO_2} = \frac{CO_2}{CO_2 + CO + CH_4}; \quad K_{H_2O} = \frac{H_2O}{H_2O + H_2 + CH_4}.$$

Отриманий таким способом показник  $K_{CO_2}/K_{H_2O}$  вже не залежить від абсолютного вмісту летких елементів у пробі. Оскільки CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O домінують у газовій суміші, то коефіцієнти  $K_{CO_2}$  та  $K_{H_2O}$  мало відхиляються від одиниці.

Для характеристики баричних умов мінералоутворення ми зосередили увагу на відносних кількостях CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O стосовно CO і H<sub>2</sub>, відповідно. Фізична суть показника  $K_{PT} = CO_2/CO : H_2O/H_2$  така: він відображає, у скільки разів у піролізній суміші утворюється більше CO<sub>2</sub> (газу, що добре стискується), ніж CO, порівняно з подібною парою H<sub>2</sub>O і H<sub>2</sub>, де один із компонентів “інертний” щодо тиску. Отже, якоюсь мірою показник  $K_{PT}$  повинен відображати баричні умови мінералоутворення. Співвідношення окисних і відновних газів у продуктах піролізу залежить від температури утворення мінералу, бо збільшення температури зміщує рівновагу в бік відно-

вних сполук, тому таким способом враховано ще й температуру мінералоутворювального флюїду. Чим менші значення  $\text{CO}_2/\text{CO}$  і  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ , тим вища температура флюїдів; чим більша різниця між цими значеннями, тим значніший їхній тиск. На значення цих співвідношень, імовірно, ще впливають кислотні–лужні властивості мінералів, та оскільки залежними є обидва значення, то очікувана взаємна нейтралізація цього впливу. Аналогічно нейтралізується вплив обмінних реакцій під час піролізу. Треба врахувати також вміст метану в піролізній суміші, оскільки є підстави вважати, що метильні й СО-групи пов'язані з одними й тими ж центрами, тобто СО і  $\text{CH}_4$  змінюють один одного залежно від потенціалу кисню. Тому в остаточному варіанті  $P_T$ -показник за результатами газового аналізу набув такого вигляду:

$$K_{PT} = \text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CH}_4) : \text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2+\text{CH}_4),$$

$$\text{або } \text{CO}_2 \times (\text{H}_2+\text{CH}_4) / \text{H}_2\text{O} \times (\text{CO}+\text{CH}_4).$$

До уваги беремо, відповідно, масову частку вуглецю в  $\text{CO}_2$ , СО і  $\text{CH}_4$  та водню у  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  і  $\text{CH}_4$ .

Запропонований показник не залежить від вмісту тих чи інших мінералів у пробі, а залежить від їхнього складу.

На рис. 1 відображено розподіл проаналізованих природних утворень за цим показником. Незважаючи на значні коливання його значення, простежується тенденція “утримання планки” для конкретного геологічного об'єкта. Коливання зумовлені, передусім, змінами вмісту відновних та окисних компонентів у складі піролізної суміші, тобто коливаннями мінерального складу проб. Статистичне опрацювання  $K_{PT}$ -показника для однотипних проб свідчить, що середнє відхилення для нього ідентичне відхиленню вмісту окремих компонентів у суміші, тобто в рамках  $\pm 100\%$ . Остання точка кожної ламаної лінії на рис. 1 характеризує середнє значення  $K_{PT}$  для заданої серії проб. У табл. 2 наведено ці середні значення разом із величиною тиску, визначеного за індивідуальними вклученнями або іншими незалежними способами. Простежується чітка тенденція збільшення показника  $K_{PT}$  зі збільшенням глибини формування порід.

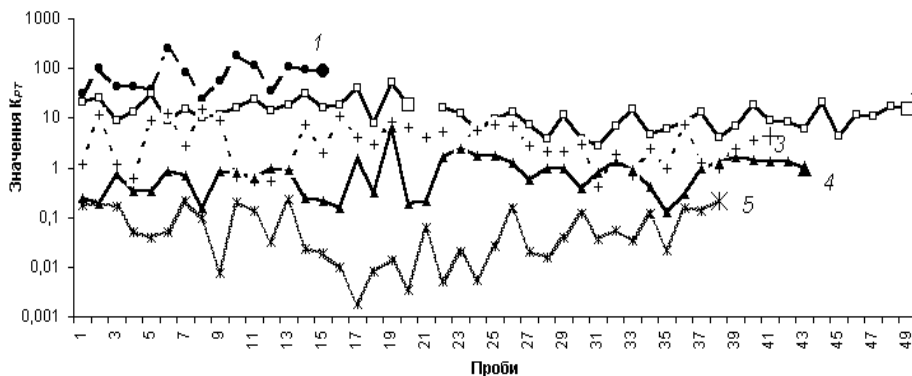


Рис. 1. Варіації  $K_{PT}$  для різних геологічних утворень:

1 – кварцити; 2 – кварцові жили Балки Широкої та Балки Золотої відповідно; 3 – сієніти Азовського штока; 4 – метапегматити Полохівського рудного поля; 5 – опали.

Таблиця 2

Середні значення  $K_{PT}$  для деяких геологічних утворень,  
обчислені за продуктами піролізу від 50 до 900–1050°C

Мінеральні проби	Кількість аналізів	Середнє значення $K_{PT}$	Тиск, визначений незалежно, МПа
Цеолітові мигдалини з базальтів	23	0,09	–
Опали з вивержених порід	47	0,10	–
Глауконіт	8	0,36	–
Альбітиту і змінені сієніти Октябрського масиву	22	1,02	–
Метапегматити Полохівського рудного поля	45	1,11	–
Камерні пегматити: зона вилугування	3	1,70	26 [4]
Кварцові мигдалини базальтів	18	1,24	–
Золоторудний кварц Колими	13	2,9	40–60
Сієніти Азовського штока	41	4,30	до 200
Кварцові жили Кривбасу	22	5,19	–
Жильний кварц Ленчинського рудопрояву	13	5,98	>130
Пегматити Шевченківської зони	9	5,99	–
Жильний кварц родовища Балка Золота	30	10,28	100–200
Камерні пегматити Волині: “графіка” і стільниковий кварц	7	14,5	300–80 [5]
Жильний кварц Балки Широкої	20	20,01	100–200
Жильний кварц Майського родовища	9	21,17	750–300 [6]
Квардити	14	26,55	–

Наступне завдання, яке треба вирішити, пов’язане з вибором температурного інтервалу піролізу, газова суміш якого була би найбільше наближеною до флюїдного режиму середовища мінералоутворення. Можна брати до уваги весь газ, що утворюється під час максимального нагрівання, а можна виділити окремі температурні інтервали, зокрема, ті, в яких відбувається максимальне розкриття флюїдних включень. Однак не всі мінерали містять флюїдні включення, що робить мінеральні проби нерівноцінними для порівняння.

На рис. 2 показано, як змінюється  $K_{PT}$  для конкретної мінеральної проби (відповідно до зміни складу продуктів піролізу) в температурному полі через кожних 200°C. Кожна наступна точка характеризує газові компоненти, сильніше зв’язані з мінералом і для випаровування яких з мінералу потрібна вища температура. У зворотному напрямі профілі характеризують еволюцію складу флюїдних компонентів зі зниженням температури середовища мінералоутворення. Більшість профілів виявляє деякий максимум  $K_{PT}$ , що припадає здебільшого на інтервал 450–650°C. Для інтрузивних порід максимум зміщується в бік інтервалу 650–850°C. Поки що лише можна припустити, що максимум фіксує закупорювання флюїдів у момент консолідації мінералу й опосередковано свідчить про відносну температуру мінералоутворення.

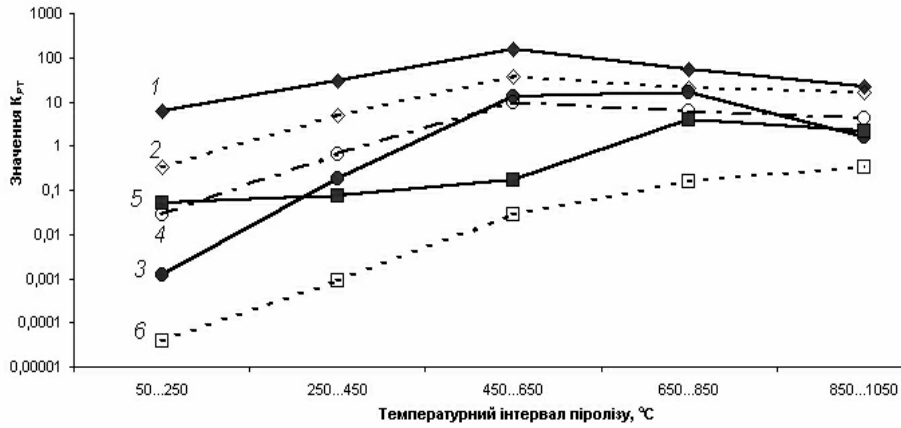


Рис. 2. Еволюція  $K_{PT}$  зі зміною температури піролізу:

1 – жильний кварц Балки Широкої; 2 – жильний кварц Балки Золотої; 3 – меланократовий сієніт Азовського штока; 4 – рудоносний сієніт Азовського штока; 5 – опал з камерних пегматитів; 6 – опал з ефузивних порід.

Профілі характеризують якісні зміни в складі продуктів піролізу залежно від температури, однак не дають уявлення про те, яку роль вони відіграють у загальній масі продуктів піролізу. Як зміниться співвідношення компонентів, якщо із загальної суміші поступово видаляти ті, що утримувалися слабше, відображено на рис. 3.

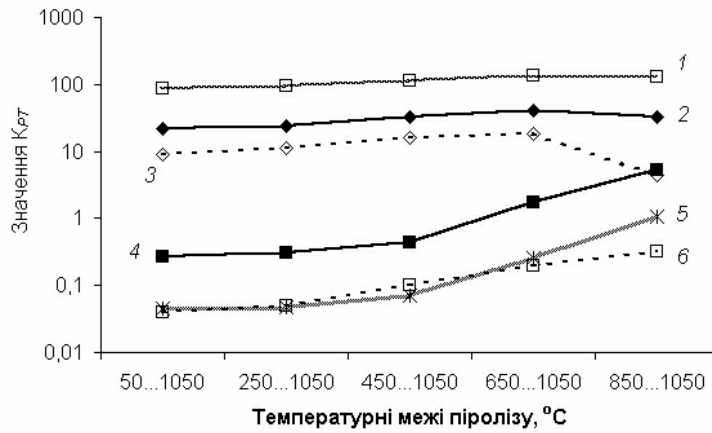


Рис. 3. Еволюція  $K_{PT}$  зі зменшенням частки низькотемпературних продуктів піролізу:

1 – кварцити; 2, 3 – кварцові жили: 2 – Балки Широкої; 3 – Балки Золотої; 4–6 – опал: 4 – камерних пегматитів; 5 – з кори звітрювання гранітів; 6 – з ефузивних порід.

Виявляється, що для ендогенних мінералів низькотемпературні продукти відіграють незначну роль у загальному балансі летких компонентів, тоді як для опалу й інших холодноводних мінералів внесок низькотемпературних продуктів відчутний.

Для кожного мінералу зміна складу флюїдів з температурою – явище суцільно індивідуальне, що, очевидно, можна пояснити лише своєрідністю умов мінералоутворення і постгенетичних перетворень.

Подальші дослідження і збільшення обсягу порівнюваних об'єктів дадуть змогу удосконалити запропонований метод оцінки умов мінералоутворення. Необхідність деяких поправок очевидна вже сьогодні. Однак і ресурси напрацьованого матеріалу ще далеко не вичерпані.

1. Грановский А.Г., Грановская Н.В. Методы прикладной термобарогеохимии при поисках полиметаллического оруденения в метаморфических комплексах горной Осетии // Прикладная термобарогеохимия. Ч. 1. Алма-Ата, 1988. С. 145–149.
2. Ермаков Н.П. Углекислородометрический метод детальных поисков кварцевых тел и зон гидротермальных изменений // Теория и практика термобарогеохимии. М., 1978. С. 158–162.
3. Калюжный В.А., Возняк Д.К. Термодинамическая и геохимическая характеристика минералообразующих растворов пегматитов занорышевого типа (по жидким включениям в минералах) // Минерал. сб. 1967. № 21. Вып. 1. С. 49–61.
4. Ковалишин З.И. Газовые ореолы как основа одного из геохимических методов поисков полезных ископаемых // Прикладная термобарогеохимия. Ч. 1. Алма-Ата, 1988. С. 45–48.
5. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Павлишин В.И. Некоторые результаты высокотемпературной пиролитической газовой хроматографии минералов пегматитов // Минерал. журн. 1992. Т. 14. № 6. С. 88–98.
6. Лазько Е.М., Ляхов Ю.В., Пизнюр А.В., Попивняк И.В. Главные направления развития прикладной термобарогеохимии // Прикладная термобарогеохимия: Материалы межведомственного семинара, 2–4 июня 1987 г. Ч. 1. Алма-Ата, 1988. С. 23–29.
7. Летников Ф.А. О явлениях инверсии флюидных систем в магматическом процессе // Флюиды в магматических процессах. М., 1982. С. 242–253.
8. Ляхов Ю.В., Цихонь С.І. Термобарогradientний режим золотоконцентрувальних гідротермальних систем // Мінерал. зб. 2000. № 50. Вип. 1. С. 8–16.
9. Ляхов Ю.В., Павлунь Н.Н., Пизнюр А.В., Попивняк И.В. Термобарогеохимия золота. Львов, 1995.
10. Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришевого типу України / За ред. В.А. Калюжного. К., 1971.
11. Прикладная термобарогеохимия / Под ред. Н.Г. Родзянко. Ростов-на Дону, 1992.
12. Толмачева Е.В., Великославинский С.Д. Опыт применения термобарогеохимических данных при геологическом картировании раннего докембрия (Алданский щит) // Термобарогеохимия геологических процессов: Тез. докл. к VIII совещ. по термобарогеохимии. М., 1992. С. 129–130.
13. Труфанова С.Ф., Мурогова Р.Н., Мельников Ф.П., Алексеев В.А. Определение температурных условий образования минералов и руд методом термогазовой хроматографии // Материалы XI Междунар. конф. по термобарогеохимии. Александров, 2003. С. 29–31.

**EVALUATION OF MINERAL FORMATION PARAMETERS  
ON THE BASIS OF VOLATILE PYROLYSIS PRODUCTS OF MINERALS**

**H. Kul'chyts'ka, D. Voznyak**

*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU  
Palladin Av., 34. UA-03680 Kyiv, Ukraine  
E-mail: annk@viptelecom.net*

Composition of volatile elements in minerals should be necessarily defined by thermodynamic conditions of mineral formation. The attempt has been made to reconstruct *PT*-parameters of mineral formation on the basis of pyrolysis gas mixture within 50–1050°C. It has been proved that the increase of CO<sub>2</sub>/CO in comparison with H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> is the index of deep rocks.

*Key words:* pyrolysis of mineral, volatile elements, *PT*-parameters, chromatographic gas-analysis.

Стаття надійшла до редколегії 12.05.2003  
Прийнята до друку 24.10.2003