

Зависимост на минералните парагенези на постмагмените магнезиеви скарни от химичните потенциали на Са и К

Милко Каназирски

Kanazirski, M. 2005. Dependence of the mineral parageneses of post-magmatic magnesian skarns on chemical potentials of Ca and K. *Geochem. Mineral. Petrol.*, **42**, 87-93.

Abstract. Dependence of the geochemical regime of Mg and Ca from the depth has determining importance for generating the metasomatic rocks of the magnesian skarn formation. Magnesium behaves as an inert component in the abyssal plutonic settings. The following minerals are used during the physicochemical analysis: diopside, K-feldspar, plagioclase, scapolite, phlogopite, forsterite and spinel. The bulk composition of the systems studied is $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (plagioclase containing skarns) and $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (K-feldspar containing skarns). The analysis suggests that virtual inert components are MgO, Al_2O_3 and SiO_2 , while Na_2O , K_2O , CaO, H_2O and CO_2 are entirely mobile components. Two types of diagrams are designed – the first includes plagioclase and the second one includes K-feldspar in the mineral parageneses of the post-magmatic magnesian skarns.

Diopside, plagioclase (or K-feldspar), scapolite, forsterite and spinel are stable minerals in all fields of the diagrams. Two main areas are established depending on the stability of phlogopite – the area of phlogopite-free parageneses and area including phlogopite. Therefore, two main facies of post-magmatic magnesian skarns could be distinguished on the basis of the increasing values of the chemical potentials of Ca and K – pyroxene-spinel and phlogopite. Phlogopite facies that characterise conditions of phlogopite deposits is of special interest. The main reason for their generation is the increasing of chemical potential of K and acidity of the solutions at the final stages of the early alkaline stage.

The presented diagrams could be used in studying the conditions of forming magnesian skarns at the post-magmatic stage as well as in experimental and computer modelling of the skarn and phlogopite ore forming process.

Key words: magnesian skarn formation, mineral parageneses, physicochemical analysis, pyroxene-spinel facies, phlogopite facies

Address: Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria; E-mail: milko@geology.bas.bg

Въведение

Геоложката позиция на локализация на метасоматитите на формацията магнезиеви скарни на постмагмения етап се характеризира с наличието на контакт между доломити и алумосиликатни скали в зони на магмена дейност и циркулация на свързаните с нея хидротермални разтвори. По механизъм на образуване се отделят два

типа метасоматити: биметасоматични дифузионни скарни и контактово-инфилтрационни скарни (Жариков, 1968).

Най-често магнезиевите скарни на постмагмения етап са биметасоматични. При контактово-реакционното взаимодействие на двете контрастни по състав скали в резултат на насрещна дифузия SiO_2 мигрира към доломитите с образуване на

екзоскарни, а Mg и Ca - към алумосиликатните скали с образуване на ендоскарни. Затова тези скарни са привързани непосредствено към контакта на доломитите и алумосиликатните скали. При тяхното възникване Al_2O_3 и SiO_2 не се привнасят от разтворите. За тях е характерна флогопитизация на изходните фелдшпатови скали в ендоконтакта и отсъствие на шпинели в скарните на екзоконтакта.

При инфилтрационното взаимодействие високотемпературните постмагмени разтвори, преминавайки най-често през доломити, се обогатяват с Mg и Ca. При навлизането им в неравновесните по състав алумосиликатни скали привнесените компоненти Mg и Ca реагират с компонентите на заместваната скала (Al и Si) и подвижните компоненти на разтвора (K, Na, Fe) и образуват контактово-инфилтрационните тела на скарните.

Постмагмените магнезиеви скарни се отличават с разнообразие на минералните парагенези. Главните скарнови минерали са форстерит, клинопироксени, шпинел, флогопит, паргасит или амфибол, скаполит, плагиоклаз, ортоклаз и апатит.

Коржинский (1955) провежда физико-химичен анализ на минералните парагенези на метасоматичните скали във флогопитови находища и предлага диаграма състав/парагенеза за тези скали с участие на кварц, ортоклаз, скаполит, корунд, шпинел, доломит, форстерит, диопсид и флогопит. Инертни компоненти са Mg, Al и Si, калцитът е минерал в излишек, а напълно подвижни компоненти са H_2O , CO_2 , S, SO_3 , K_2O , Na_2O , O_2 и Fe.

Определен интерес представлява изследването на зависимостта на минералните парагенези в скарните от химичните потенциали на напълно подвижните компоненти Ca, K, Na и Fe, които имат важно значение за образуване на скарните (Жариков, 1968, 1985). Влиянието на химичните потенциали на K и Fe за минералните парагенези на форстерита, пироксена, шпинела, флогопита, калиевия фелдшпат и скаполита е отразено на

парагенетичните диаграми на Лицарев (1961). Жариков (1968) предлага диаграми за минералните парагенези на форстерита, пироксена, шпинела, флогопита, паргасита, калиевия фелдшпат, плагиоклаза и нефелина в магнезиевите скарни в зависимост от химичните потенциали на K и Na. Предпочитанията за изследване на зависимостта на минералните парагенези от химичния потенциал на K са свързани с разпространените парагенези във флогопитовите находища, съпътстващи образуването на постмагмените магнезиеви скарни.

При провеждане на физикохимичния анализ на минералните парагенези на скарните извън вниманието на изследователите остава оценката на значението на химичния потенциал на Ca. Зависимостта на геохимичния режим на Mg и Ca от дълбочината на метасоматичното минералообразуване има определящо значение за образуването на метасоматитите на формацията постмагмени магнезиеви скарни (Жариков, 1968, 1985). Съществен привнос на Ca има и при възникване на контактово-реакционни образувания в контактите на ултрабазити със силикатни скали с по-кисел състав (секущите ги пегматити, аплити, гранити, диорити, габро и др.). Тези образувания, към които се отнасят и някои десилицирани пегматити, имат много общо в генезиса си с биметасоматичните магнезиеви скарни на постмагмения етап (Коржинский, 1955). Според Жариков (1985) калциевата метасоматоза на ултрабазити, алкални ултрабазити и габроиди без контактно-реакционно взаимодействие с карбонатни скали води до получаване на калциеви и калциево-магнезиеви автореакционни скарни. Всичко това мотивира целта на предложеното изследване – предлагане на диаграми, показващи значението на химичните потенциали на Ca и K за получаване на характерните парагенези за магнезиевите скарни на постмагмения етап, за контактово-реакционни образувания в ултрабазити и за калциево-магнезиеви автореакционни скарни.

Физикохимичен анализ на минералните парагенези

В приведените от Жариков (1968) метасоматични колонки на магнезиеви скарни без участие на паргасит за най-външната ендоконтактна зона на колонките е характерна парагенезата пироксен + плагиоклаз (или ортоклаз) + скаполит. Това дава основание да се построят два типа парагенетични диаграми - с участие на плагиоклаз и с участие на калиев фелдшпат в минералните парагенези на постмагмените магнезиеви скарни.

За провеждане на физикохимичния анализ на минералните парагенези са използвани следните състави на минералите: Di - диопсид, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; Kfs -

калиев фелдшпат, KAlSi_3O_8 ; Pl - плагиоклаз, $\text{Na}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$; Scp - скаполит (мейонит), $\text{Ca}_{0.67}\text{AlSiO}_4 \cdot 0.5\text{CO}_2$; Phl - флогопит, $\text{H}_2\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{12}$; Fo - форстерит, Mg_2SiO_4 и Sp - шпинел, MgAl_2O_4 . Валовият състав на изследваните системи е $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (за скарните с плагиоклаз) и $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (за скарните с K-фелдшпат). Анализът показва, че виртуални инертни компоненти са MgO, Al_2O_3 и SiO_2 , а Na_2O , K_2O , CaO, H_2O и CO_2 са напълно подвижни компоненти.

Правилото на фазите на Коржинский $n = k_i + 2 - r$, където n са степените на свобода, k_i - броят на инертните компоненти, а r - броят на минералните фази, определя системата като мултисистема ($n = 3 + 2 - 6 = -1$).

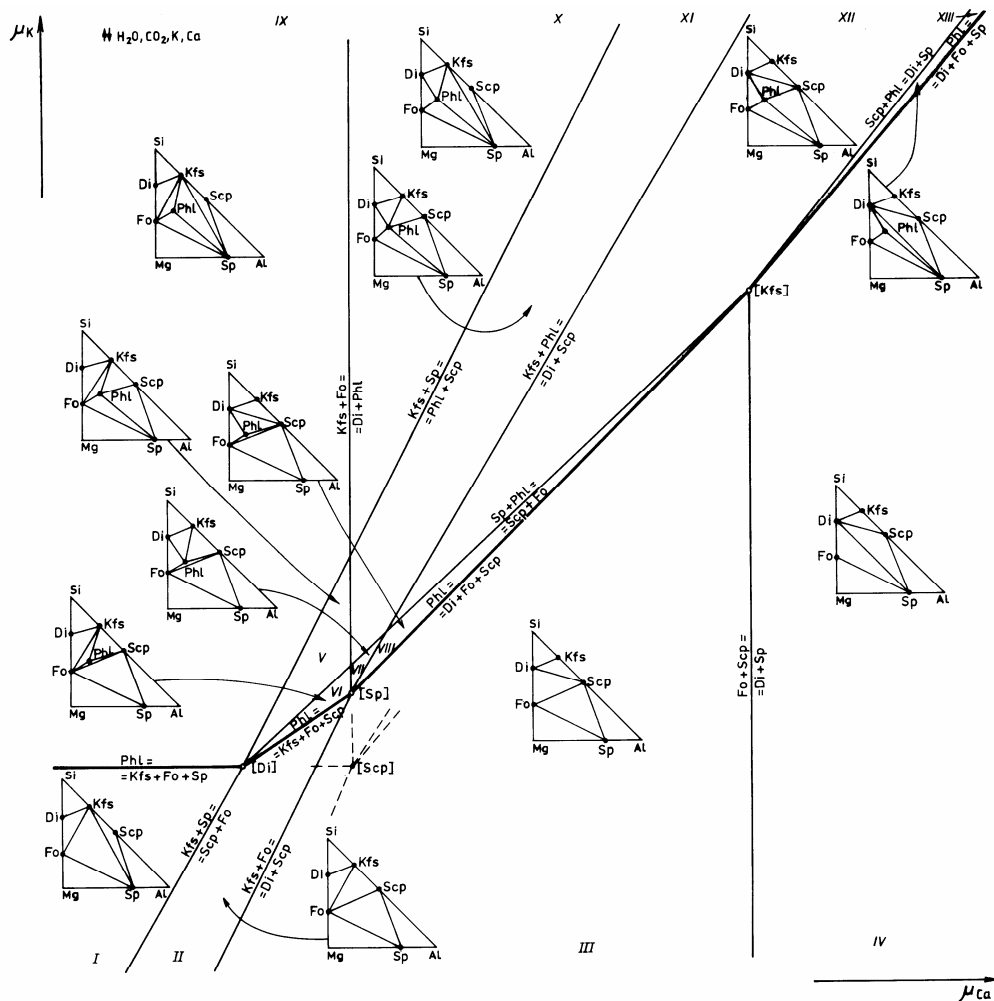
Уравненията на реакциите в оксидна форма в моновариантните линии са следните:

С участие на плагиоклаз

1. $\text{Sp} + 5\text{Phl} + 4.7 \text{CaO} + 3.5\text{CO}_2 = 7\text{Scp} + 8\text{Fo} + 2.5\text{K}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$
2. $2\text{Di} + \text{Sp} + \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{CO}_2 + 0.5\text{K}_2\text{O} = \text{Scp} + \text{Phl} + 1.33\text{CaO}$
3. $7\text{Di} + 4\text{Fo} + 3\text{Sp} + 3\text{K}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{Phl} + 7\text{CaO}$
4. $4\text{Fo} + 6\text{Scp} + \text{CaO} = 5\text{Di} + 3\text{Sp} + 3\text{CO}_2$
5. $\text{Di} + 4\text{Fo} + 3\text{Scp} + 3\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{K}_2\text{O} = 3\text{Phl} + 3\text{CaO} + 1.5\text{CO}_2$
6. $4\text{Pl} + 6\text{Sp} + 13.4\text{CaO} + 13\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 26\text{Scp} + 2\text{Phl} + 4\text{Na}_2\text{O}$
7. $7\text{Pl} + 52\text{Fo} + 4\text{Sp} + 36\text{H}_2\text{O} + 18\text{K}_2\text{O} = 36\text{Phl} + 7\text{CaO} + 7\text{Na}_2\text{O}$
8. $5\text{Pl} + 8\text{Sp} + 19.1\text{CaO} + 18\text{CO}_2 = 4\text{Fo} + 36\text{Scp} + 5\text{Na}_2\text{O}$
9. $\text{Pl} + 4\text{Scp} + 12\text{Fo} + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{K}_2\text{O} = 8\text{Phl} + 3.7\text{CaO} + 2\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$
10. $\text{Pl} + 6\text{Phl} + 12\text{CaO} = 13\text{Di} + 5\text{Sp} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$
11. $\text{Pl} + \text{Sp} + 3\text{CaO} + 3\text{CO}_2 = 6\text{Scp} + \text{Di} + \text{Na}_2\text{O}$
12. $\text{Pl} + \text{Phl} + 2.4\text{CaO} + 2.5\text{CO}_2 = 5\text{Scp} + 3\text{Di} + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$
13. $\text{Pl} + 4\text{Fo} + 5\text{CaO} = 6\text{Di} + 2\text{Sp} + \text{Na}_2\text{O}$
14. $3\text{Pl} + 20\text{Fo} + \text{CaO} + 12 \text{H}_2\text{O} + 6\text{K}_2\text{O} = 4\text{Di} + 12\text{Phl} + 3\text{Na}_2\text{O}$
15. $3\text{Pl} + 4\text{Fo} + 13\text{CaO} + 6\text{CO}_2 = 8\text{Di} + 12\text{Scp} + 3\text{Na}_2\text{O}$

С участие на калиев фелдшпат

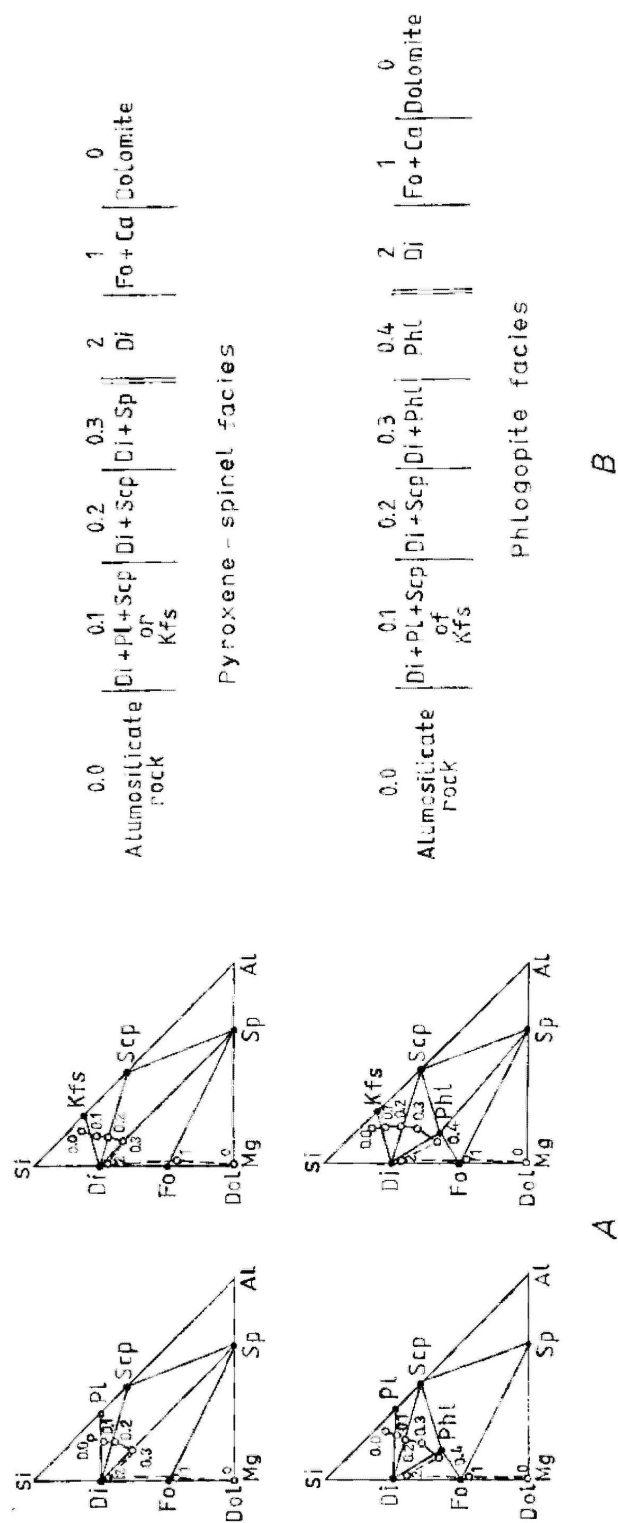
1. $\text{Sp} + 5\text{Phl} + 4.7 \text{CaO} + 3.5\text{CO}_2 = 7\text{Scp} + 8\text{Fo} + 2.5\text{K}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$
2. $2\text{Di} + \text{Sp} + \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{CO}_2 + 0.5\text{K}_2\text{O} = \text{Scp} + \text{Phl} + 1.33\text{CaO}$
3. $7\text{Di} + 4\text{Fo} + 3\text{Sp} + 3\text{K}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O} = 6\text{Phl} + 7\text{CaO}$
4. $4\text{Fo} + 6\text{Scp} + \text{CaO} = 5\text{Di} + 3\text{Sp} + 3\text{CO}_2$
5. $\text{Di} + 4\text{Fo} + 3\text{Scp} + 3\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{K}_2\text{O} = 3\text{Phl} + 3\text{CaO} + 1.5\text{CO}_2$
6. $8\text{Kfs} + 6\text{Sp} + 12.1\text{CaO} + 9\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Phl} + 18\text{Scp} + 3\text{K}_2\text{O}$
7. $7\text{Kfs} + 18\text{Fo} + 3\text{Sp} + 3\text{K}_2\text{O} + 13\text{H}_2\text{O} = 13\text{Phl}$
8. $5\text{Kfs} + 4\text{Sp} + 8.7\text{CaO} + 6.5\text{CO}_2 = 13 \text{Scp} + 2\text{Fo} + 2.5\text{K}_2\text{O}$
9. $\text{Kfs} + 6\text{Fo} + 3\text{Scp} + 1.5\text{K}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{Phl} + 2\text{CaO} + 1.5\text{CO}_2$



Фиг. 2. Диаграма на равновесните отношения на калиев фелдшпат, скаполит, шпинел, форстерит, диопсид, и флогопит в зависимост от химичните потенциали на Ca и K. I, II, ... - номера на полетата
 Fig.2. Diagram of equilibrium relations of K-feldspar, scapolite, spinel, forsterite, diopside, and phlogopite depending on chemical potentials of Ca and K. I, II ... - number of the fields

Диопсидът, плагиоклазът (или калиевият фелдшпат), скаполитът, форстеритът и шпинелът са устойчиви минерали във всички полета на диаграмите. По отношение стабилността на флогопита на диаграмите се обособяват две области: без флогопит - полета I, II, III и IV и с флогопит - останалите полета на диаграмата. Съответно при повишени значения на стойностите на химичните потенциали на Ca и K се

отделят два главни фациеса на постмагмените магнезиеви скарни - пироксен-шпинелов (поле IV, фиг. 1 и 2) и флогопитов (поле XII, фиг. 1 и 2). На фиг. 3 са дадени диаграмите състав/ парагенеза и съответстващите метасоматични колонки на двата главни фациеса. Парагенетичният тренд в изменението на минералния и химичния състав на скалите по зони в колонките е показан на фиг. 3А, като в



Фиг. 3. Формация постмагмени магнезиеви скарни: А. Диаграми състав/парагенеза с участие на плагиоклаз или калиев фелдшпат; Б. Метасоматични колонки на пироксен-шпинеловия и на флогопитовия фациес. Символите на минералите са като на фиг. 1 и 2. Ендоскарновите зони (01, 02...) са отделени от екзоскарновите (1, 2) с двойна линия

Fig. 3. Formation post-magmatic skarns: A. Diagrams "composition/paragenesis" with participation of plagioclase or K-feldspar; B. Metasomatic columns of pyroxene-spinel and phlogopite facies. The symbols of minerals are the same as on Figs. 1 and 2. The endoskarn zones (01, 02...) are separated from the exoskarn (1, 2) zones in the columns through double line

диаграмите състав/парагенеза са нанесени средните състави на скалите. С двойна черта в колонките (фиг. 3Б) са отделени ендоскарновите зони (номерация 01, 02....) от екзоскарновите зони (номерация 1, 2). В реалните природни колонки могат да се наблюдават случаи на отпадане на отделни зони или на поява на допълнителни зони. Метасоматитите на двата фациеса могат да възникнат едновременно в условия, които се различават по химичните потенциали на Са и К.

Особен интерес представлява флогопитовият фациес, който характеризира условията на образуване на формацията на флогопитовите руди (Жариков, 1968), които се отнасят към съпътстващите скарно-образуването руди. Сред находищата на флогопитоносните магнезиални скарни се отделят следните разновидности: флогопитизирани шпинел-пироксенови и шпинел-форстеритови аподоломитови скарни на магмения стадий, флогопитизирани пироксен-шпинелови апоалумосиликатни скарни на постмагмения стадий и флогопитизирани флогопит-пироксенови скарни на постмагмения стадий. Те залягат във вид на контактно-реакционни зони непосредствено на контакта с доломити или във вид на жили и зони сред алумосиликатни скали. Специално е отбелязано, че локализирането на промишлените орудявания се определя от условията на локализация на постмагмените магнезиеви скарни.

В минералните асоциации на флогопитовите тела, освен заместваните минерали, главно пироксен, шпинел, форстерит и в по-малка степен калиев фелдшпат, плагиоклаз и скаполит, се включват още калцит и апатит. Полетата на флогопитсъдържащите парагенези на фиг. 1 и 2 са ограничени от моновариантните линии на химични реакции между полета I и V, II и VII, III и IX, IV и XIII, отразяващи процеса на флогопитизация на минералните парагенези от изброените по-горе замествани минерали.

Наред с повишения химичен потенциал на К, определено значение за образуването на флогопитовите руди има повишението на

киселинността на разтворите в заключителните фази на ранния алкален стадий и непосредствено заменящия го руден процес. Възникването на флогопита при заместване на по-рано образуваните минерали се установява при съпоставката на условните потенциали на йонизация (y) по парагенези (Жариков, 1967). Нарастването на потенциала на йонизация, което се наблюдава при заместването на пироксена и шпинела ($y = 183$) от флогопит ($y = 185,8$), показва нарастване на киселинността на скарниращите разтвори (Жариков, 1968).

Предложените диаграми могат да се използват за изясняване на условията на образуване на магнезиевите скарни на постмагмения етап, за експериментално и компютърно моделиране на изследвания процес на скарнообразуване и образуване на флогопитови находища.

Литература

- Жариков, В.А. 1967. Кислотно-основные характеристики минералов. *Геол. Рудн. Местор.*, **5**, 75-89.
- Жариков, В.А. 1968. Скарновые месторождения. В: В.И. Смирнов (ред.), *Генезис эндогенных рудных месторождений*. М., Недра, 220-302.
- Жариков, В.А. 1982. Физико-химические исследования околорудного метасоматизма. *Геохимия*, **12**, 1754-1779.
- Жариков, В.А. 1985. Общая характеристика скарнов и скарновых месторождений. В: Д.С. Коржинский (ред.), *Скарновые месторождения*. М., Наука, 4-25.
- Коржинский, Д.С. 1955. Очерк метасоматических процессов. В: А.Г. Бетехтин (ред.), *Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождений*. М., АН СССР, 335-456.
- Лицарев, М. А. 1961. *Генезис флогопитовых месторождений Алдана*. М., АН СССР, Тр. ИГЕМ, **67**, 167 с.

Приета на 28.06.2005 г.

Accepted June 28, 2005