

CHEMIA FIZYCZNA PROCESÓW POWSTAWANIA I PRZEOBRAŻANIA MINERALÓW

UKD 550.41:549+552

Ewolucję substancji tworzących kulę ziemską określa się niekiedy jako geologiczną formę ruchu materii (13). W istocie stanowi ona jedną ze szczególnych postaci chemicznej formy ruchu materii. Procesy, które spowodowały wykształcenie się skorupy ziemskiej, tj. doprowadziły do powstawania i przeobrażeń minerałów oraz skał, są w istocie procesami chemicznymi. Podlegają więc tym samym prawom, które kierują reakcjami chemicznymi. Uświadomiono to sobie na początku naszego stulecia, gdy w mineralogii i petrografii nagromadzono tyle materiału opisowego, że dyscypliny te mogły przejść do formowania uogólnień i ustalenia praw rządzących zjawiskami. Wówczas okazało się, że można tego dokonać tylko w oparciu o prawa chemii, a w szczególności chemii fizycznej.

Podstawowe znaczenie miało tu stwierdzenie V. M. Goldschidta, który w rezultacie badań skał kontaktowych okolic Oslo ustalił, że ich paragenезы podlegają prawom równowagi chemicznej i wynikającej z nich regule faz Gibbsa. Metody chemii fizycznej wprowadzali następnie do mineralogii i petrografii: F. Boeke, P. Niggli, P. Eskola, F. J. Lewinson-Lessing,

A. N. Zawarickij, a później D. S. Korzinski wykorzystuje je do wyjaśnienia zjawisk krystalizacji magmy i metamorfizmu. Jednocześnie wyodrębniła się geochemia, koncentrując się na poszukiwaniu prawdziwości rządzących zmieszaniem pierwiastków w przyrodzie i ich migracją.

Wprowadzenie praw chemii fizycznej do interpretacji procesów zachodzących w skorupie ziemskiej umożliwiło ilościowe ujmowanie zjawisk i otworzyło drogę do wprowadzenia metod matematycznych. Podstawowe znaczenie miały w tym względzie prace T. F. W. Bartha (1) i Thompsona dotyczące skał metamorficznych oraz prace D. S. Korzinski (14) i jego uczniów. Według Bartha zastosowanie zasad fizyki i chemii odegrało w petrografii rolę „ognia Prometeusza” (loc. cit.).

Dla nowoczesnego ujęcia zjawisk formowania się minerałów w niskotemperaturowych roztworach wodnych podstawowe znaczenie mają prace R. M. Garrelsa (4, 5) i jego współpracowników. Fizyko-chemiczne podjęcie do procesów geologicznych jest szczególnie rozwijane w ZSRR, gdzie badania skał i złóż oparte są na podstawach fizyko-chemii. Przykładem

może być monografia dotycząca endogenicznych złóż rud opracowana pod redakcją W. I. Smirnowa (20).

Odmienni kierunek obrali badacze działający w Laboratorium Geofizycznym Instytutu Carnegie w Waszyngtonie. Podjęli oni systematyczne prace eksperymentalne nad jedno-, dwu-, trój- oraz wieloskładnikowymi układami krzemianowymi, a także nad wpływem ciśnienia na trwałość minerałów i ich równowagi. Wymienić tu można nazwiska N. L. Bowena, Greiga, J. F. Schairera, F. C. Kracka, O. F. Tuttle. Inny, aktywny ośrodek działa obecnie w tej dziedzinie na uniwersytecie w Pensylwanii, kilka podobnych pracuje w ZSRR.

Dzięki pracom eksperymentalnym uzyskaliśmy już taką ilość danych dotyczących najważniejszych minerałów (2, 11), że za pomocą obliczeń termodynamicznych można już a priori ustalić kierunki reakcji prowadzących do powstawania najważniejszych minerałów w interesujących nas warunkach. Możemy też wyznaczać zakresy ich trwałości.

Najszersze zastosowanie w analizie zjawisk powstawania paragenez mineralnych znalazła termodynamika. Dyscyplina ta oparta na pewnym formalizmie fenomenologicznym podaje zależności pozwalające określić możliwe przekształcenia badanego układu i kierunki postępu reakcji chemicznych. W przeliczeniach termodynamicznych wykorzystujemy własności fizyczne (ciepło reakcji, pojemność cieplną, rozszerzalność termiczną, ściśliwość). Pozwalają one wyznaczyć kierunki reakcji chemicznych w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury, określić wpływ ciśnienia na temperaturę przemian polimorficznych i innych. Obliczenia termodynamiczne uwalniają nas od konieczności każdorazowego wykonywania eksperymentów w warunkach trudnych do odtworzenia w laboratorium. Ma to szczególne znaczenie w przypadkach, gdy trzeba rozpatrzyć powstawanie minerałów na dużych głębokościach. Rozważania termodynamiczne umożliwiają krytyczne podejście do hipotez dotyczących kierunku procesów geologicznych, które formułowane są nieraz dość swobodnie, wobec niemożliwości sprawdzania ich na drodze doświadczalnej.

Spśród funkcji termodynamicznych najbardziej użyteczna jest funkcja zwana potencjałem termodynamicznym (G). Określa ona tę część energii badanego układu, która może być zamieniona na pracę reakcji chemicznej. Wiele też publikacji zajmuje się wyznaczeniem wartości tej funkcji dla różnych minerałów.

Stosunki równowagowe pomiędzy minerałami przedstawia się za pomocą diagramów. Wyrażają one zależność zakresów trwałości minerałów od temperatury, ciśnienia i koncentracji niektórych składników (25).

W badaniach procesów powstawania minerałów i skał wykorzystuje się nie tylko termodynamikę; nieodzowna jest znajomość nauki o roztworach, elektrochemii i chemii koloidów. Praktycznie wszystkie kierunki chemii fizycznej znajdują tu swoje zastosowanie. Badania fizyko-chemiczne procesów geologicznych nie znalazły dotychczas określonego miejsca w naukach o Ziemi. Traktuje się je jako część petrografii, czy petrologii (1) względnie geochemii (21). Mają jednak także podstawowe znaczenie dla pewnych problemów geologii dynamicznej i geofizyki, gdzie znajomość procesów chemicznych, przemian fazowych minerałów oraz własności ciał na dużych głębokościach jest nieodzowna dla rozwiązywania wielu zagadnień. Niektóre zjawiska paleontologiczne także wymagają podejścia fizyko-chemicznego, gdyż strefy ekologiczne poszczególnych gatunków są uwarunkowane parametrami fizycznymi i chemicznymi środowiska.

Burzliwy rozwój badań fizyko-chemicznych w naukach o Ziemi i stale powiększająca się liczba publikacji świadczą, że obserwujemy wyodrębnianie się nowej dyscypliny, którą można określić jako chemię fizyczną procesów geologicznych. Celem tego artykułu jest wykazanie na kilku przykładach użyteczności tego kierunku w badaniach nad powstawaniem mine-

rałów, w nawiązaniu do prac prowadzonych z tego zakresu w Katedrze Surowców Mineralnych AGH.

POWSTAWANIE MINERAŁÓW W WARUNKACH NISKICH CIŚNIENIA I TEMPERATUR

Wiele procesów powstawania i przeobrażeń minerałów zachodzi w warstwach powietrznoziemnych skorupy ziemskiej, przy niskiej temperaturze i ciśnieniu bliskim atmosferycznemu. Do procesów takich należy rozkład minerałów skałotwórczych pod działaniem wody i składników powietrza, formowanie się cząpy wietrznej złóż kruszców, powstawanie osadów chemicznych i wiele innych.

Kierunek reakcji zachodzących przy stałym ciśnieniu i temperaturze zależy od stężenia reagujących substancji, a stosunki równowagowe między minerałami określa prawo działania mas, np. dla hipotetycznej reakcji $b \cdot B + c \cdot C = d \cdot D = e \cdot E$ mamy:

$$\frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_B^b \cdot a_C^c} = k$$

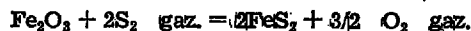
gdzie: k — nosi nazwę stałej równowagi reakcji,
 a — oznacza aktywność, tj. termodynamiczną miarę stężenia składników B, C, D i E .

Zmniejszenie lub zwiększenie aktywności jednego ze składników powoduje przesunięcie kierunku reakcji w taką stronę, aby nastąpiła odpowiednia zmiana aktywności innych składników, a ich stosunek pozostaje równy stałej równowagi zgodnie z podanym wzorem. Stałą równowagi reakcji powstawania danego minerału można wyliczyć, znając potencjał termodynamiczny reakcji z wzoru

$$\Delta G = -1,369 \log K$$

Potencjał termodynamiczny reakcji wylicza się z kolei z danych tabelarycznych.

Aktywność ciał stałych i cieczy w stanie stałym jest zawsze stała i równa jedności. Kierunek reakcji, w których biorą udział ciała stałe, ciecze, składniki gazowe i roztwory określa więc ciśnienie parcjalne składników gazowych i stężenie roztworów, które są miarą ich aktywności, np. reakcję powstawania pirytu z hematytu:

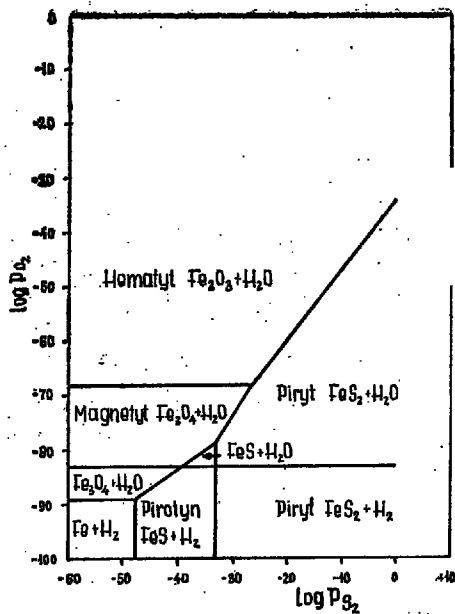


określa ciśnienie parcjalne siarki i tlenu. Stała równowagi tej reakcji będzie się równać bowiem:

$$k = \frac{P_{\text{O}_2}^{3/2}}{P_{\text{S}_2}^2}$$

Wyliczywszy wartość stałej k na podstawie termodynamicznego potencjału podanej reakcji, można przez przekształcenie podanej zależności wyprawa- dzić równanie logarytmiczne: $2 \log P_{\text{S}_2} + \log k = -3/2 \log P_{\text{O}_2}$. Określa ono zależność ciśnienia parcjalnego siarki i tlenu, przy których podana reakcja znajduje się w stanie równowagi. Na diagramie o współrzędnych $\log P_{\text{S}_2} - \log P_{\text{O}_2}$ równanie to wyznacza prostą, która oddziela pole trwałości hematytu od pola ciśnienia parcjalnych obu składników gazowych, w obrębie których trwa jest piryt.

Wyznaczając w podobny sposób pola trwałości innych minerałów uzyskujemy diagramy ciśnienia parcjalnego (ryc. 1). Diagramy takie zostały wyliczone dla różnych pierwiastków metalicznych, np. Fe, Cu, Mn i różnych kombinacji składników gazowych $\text{S}_2 - \text{O}_2$, $\text{O}_2 - \text{CO}_2$, $\text{S}_2 - \text{CO}_2 - \text{O}_2$ (3). Wykorzystuje się je dla określenia warunków formowania się minerałów węglanowych i siarczkowych (17). Na podobnej



Ryc. 1. Trwałość niektórych tlenków i siarczków żelaza w zależności od P_{O_2} i P_{S_2} przy temperaturze 25°C i ogólnym ciśnieniu 1 atm (R. M. Garrels, 1960).

Fig. 1. Durability of some iron oxides and sulphides according to P_{O_2} and P_{S_2} at a temperature of 25°C and general pressure = 1 atm. (R. M. Garrels, 1960).

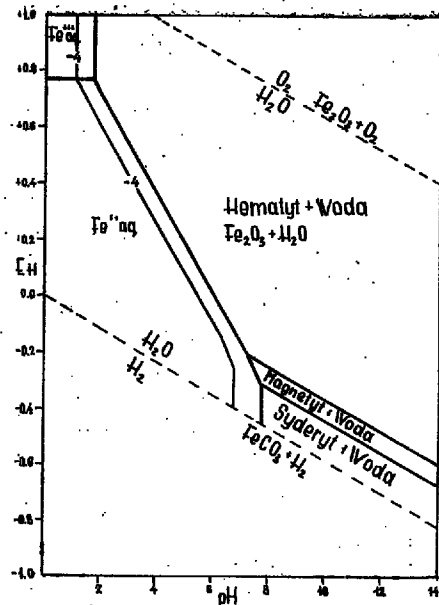
zasadzie oparte są diagramy Eh—pH, określające obszary trwałości minerałów w środowisku wodnym zależnie od kwasowości tego środowiska (pH) i panującego w nim potencjału redokcyjno-oksydacyjnego (ryc. 2).

Tak jak i poprzednie diagramy, wykreśliła się je na podstawie obliczeń termodynamicznych. Zostały one wprowadzone w 1945 r. przez M. Pourbaix dla rozstrzygnięcia zagadnień związanych z korozją metali (19), do nauk o Ziemi wprowadził je R. M. Garrels (3, 4). Znajdują zastosowanie w badaniach wietrzeń skał oraz procesów oksydacyjnych, zachodzących pod wpływem działania roztworów wodnych na powierzchni ziemi. Pomiedzy zjawiskami tymi, a korozją metali istnieje wiele analogii. Diagramy te m.in. znalazły zastosowanie w badaniach tworzenia się minerałów osadowych żelaza, manganu, uranu i wvanadu (3).

Innym przykładem użyteczności tego rodzaju diagramów jest wyjaśnienie za ich pomocą przebiegu oddzielania tlenków sydereitycznych tworzących poziomy rudne, który doprowadził do utworzenia się złóż glin ogniotrwałych rejonu Opoczna (27). Trwałość sydereytu zależy od kwasowości i warunków oksydacyjno-redukcyjnych środowiska (ryc. 2). Obszar jego trwałości przypada na zakres pH 8—15, przy czym ulega on zmniejszeniu do około 8—10 pH w miarę wzrostu stężenia CO_3^{2-} w roztworze.

W środowisku kwaśnym (pH < 8) wzrasta stężenie jonów Fe^{2+} w równowadze z fazą stałą, sydereyt ulega więc łatwo rozpuszczeniu i Fe^{2+} przechodzi do roztworu. W warunkach słabiej redukcyjnych trważy jest magnetyt i hematyt i wówczas rozkład sydereytu przebiega z ich wydzieleniem. Oba tlenki wykazują mniejszą rozpuszczalność, która obniża się wyraźnie w miarę jak środowisko staje się bardziej utleniające. Miarą redukcyjności środowiska w badanych osadach może być stosunek $FeO:Fe_2O_3$. W miarę wzrostu jego wartości zmniejsza się zawartość żelaza w ilach.

Wahania w kwasowości i warunkach oksydacyjno-redukcyjnych panujących w ilach decydowały o stopniu rozpuszczenia sydereytu, odprowadzeniu żelaza i o powstaniu nagromadzeń getytu. Te ostatnie



Ryc. 2. Diagram Eh—pH trwałości Fe_2O_3 , Fe_3O_4 i $FeCO_3$ przy temperaturze 25°C, ogólnym ciśnieniu 1 atm i $P_{CO_2} = 10^{-2,0}$ atm (R. M. Garrels, 1960)

Fig. 2. Eh—pH diagram of durability of Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and $FeCO_3$ at a temperature of 25°C and general pressure = 1 atm. and $P_{CO_2} = 10^{-2,0}$ atm. (R. M. Garrels, 1960).

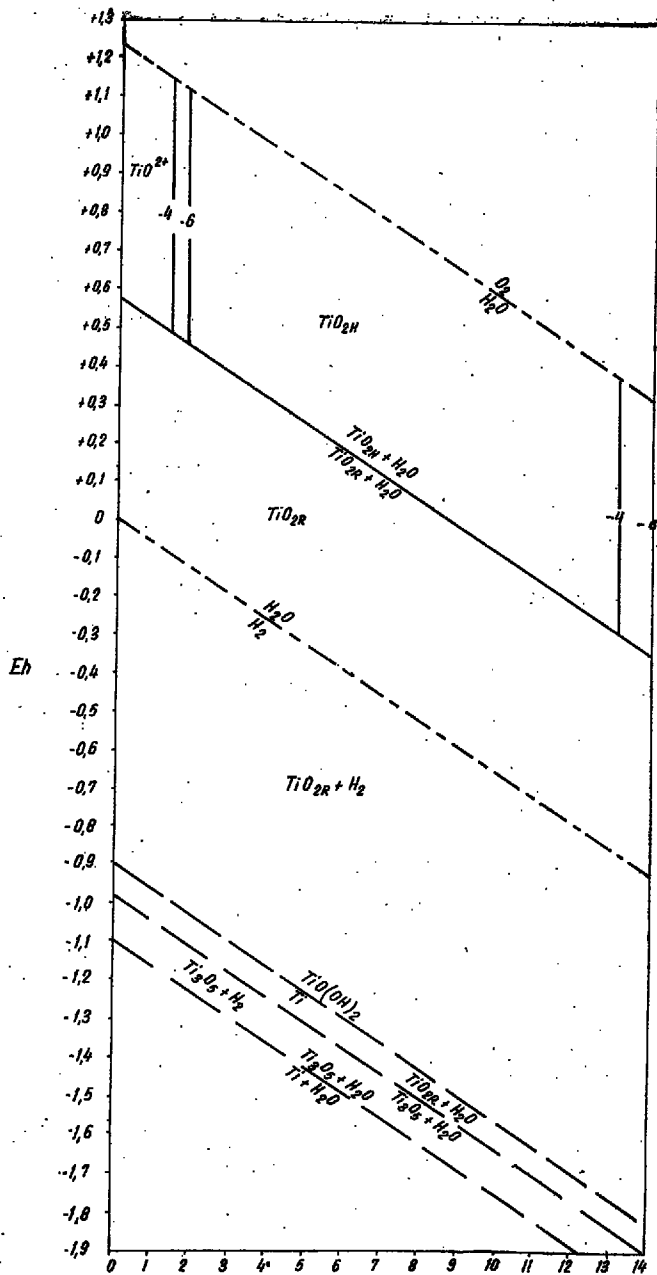
spotykane są często na kontakcie ilów ogniotrwałych z piaskowcami i łich ispekami oraz wzdłuż płaszczyzn uwarstwienia. Można przypuszczać, że tam był najłatwiejszy dostęp zasobnych w tlen wód powierzchniowych.

Diagramy tego rodzaju okazały się użyteczne przy opracowywaniu metod ruszenia tlenków barwiących z surowców ceramicznych. Ryc. 3 przedstawia diagram Eh—pH tlenków tytanu, opracowany w związku z badaniem nad łich chemicznym ruszeniem z glin ceramicznych (23). Posługując się stałą równowagi reakcji można określić pH środowiska, w których odbywała się kaolinityzacja mik w łich kredowych niecki bolesławieckiej (23).

Krzemiany warstwowe są wrażliwe na wpływ chemizmu środowiska, gdyż ulegają przeobrażeniom pod jego wpływem. Mogą więc być wykorzystywane jako wskaźniki chemizmu środowiska. Na podstawie obserwacji łich zachowania się zestawiono szeregi transformacyjne. Muskowit zależnie od pH środowiska oraz stężenia K^+ przechodzi w kaolinit lub w illit, z którego tworzą się następnie struktury mieszane, złożone z pakietów illitowych i montmorillonitowych, a wreszcie w montmorillonit. Oba te minerały w odpowiednich warunkach mogą również przechodzić w kaolinit (22). Szeregi transformacyjne minerałów ilastych w warunkach epigenezy podaje A. G. Kossowska (15).

Trwałość minerałów ilastych w środowisku wodnym w zależności od pH oraz stężenia K^+ , Na^+ i SiO_2 była rozpatrywana z punktu widzenia fizyko-chemicznego przez P. C. Hessa (8). W rezultacie opracowano diagramy trwałości minerałów zależnie od koncentracji wymienionych składników (ryc. 4). Szeregi transformacyjne w połączeniu z diagramami P. C. Hessa umożliwiają określenie chemizmu środowiska i genezy osadów w przypadkach, gdy znamy dokładnie występujące w łich minerały ilaste.

Rozważania, dotyczące trwałości i transformacji minerałów oparte na termodynamicznych, dotyczą procesów odwracalnych przebiegających w układach zamkniętych, tj. takich, które nie mogą wymieniać materii z otoczeniem i stanowią dość dalekie przybliżenie zjawisk naturalnych. Reakcje nieodwracalne,



Ryc. 4. Równowagi fazowe w układzie $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ w temperaturze 25° , ciśnieniu 1 at. $\log \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} = 7,5$ (P. C. Hess, 1966).

Fig. 4. Phase equilibrium in the system $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ at a temperature of $25^\circ C$, pressure = 1 atm. and $\log \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} = 7,5$ (P. C. Hess, 1966).

Ryc. 3. Diagram Eh—pH trwałości tlenków tytanu (L. Stoch, 1963).

Fig. 3. Eh—pH diagram of durability of titanium oxides (L. Stoch, 1963).

odbywa się ze stopu zawierającego składniki lotne. Przy obecnym stanie wiedzy nie jesteśmy w stanie przewidzieć przebiegu krystalizacji stopu o zadanym składzie. Z tego względu badania nad krystalizacją magmy trzeba rozpocząć od opracowania krystalizacji stopów o prostym składzie, złożonym z dwu, trzech lub czterech składników. Badania te prowadzone są już od lat kilkunastu. W rezultacie opracowano wiele diagramów równowag fazowych. Dla układów dwuskładnikowych są to wykresy o współrzędnych prostokątnych, zjawiska zachodzące w układach trójskładnikowych przedstawia się w formie diagramów trójkątnych. Dla układu czteroskładnikowego sporządza się diagramy przestrzenne w formie czworoscianu.

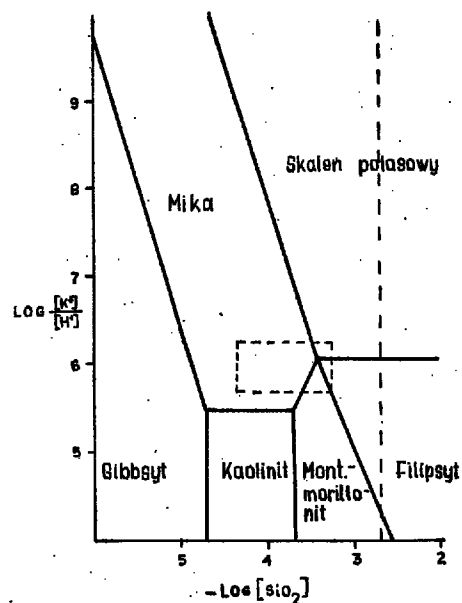
Przedstawienie graficzne równowag fazowych w układach o większej liczbie składników narażać na poważne trudności. Na tych diagramach zaznaczone są pola trwałości poszczególnych minerałów, we współrzędnych temperatura — zawartość składników chemicznych. Linie solidusu określają temperaturę, powyżej której pojawia się faza ciekła. Linie likwidusu określają temperaturę, w której ze stopu zaczyna się wydzielać substancja krystaliczna. W układach trójskładnikowych likwidus przybiera formę powierzchni zakrzywionej, której kształt wyznaczają na diagramie linie izoterm, podobnie jak poziome na mapie. Diagramy fazowe umożliwiają określenie kolejności krystalizacji poszczególnych minerałów i ich stosunków ilościowych w warunkach równowagi.

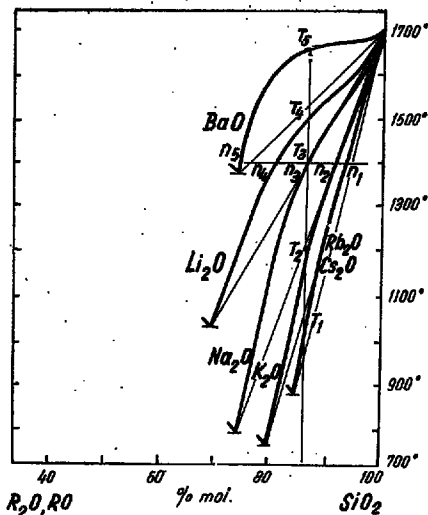
Większość diagramów fazowych koniecznych do zrozumienia procesów magmowych została już opracowana (2). Ich zastosowanie w badaniu tych procesów zostało opisane przez P. Niggliego (18). Chcąc prześledzić przebieg krystalizacji stopu o danym składzie trzeba posłużyć się diagramem dotyczącym składników w nim występujących. Zwykle chodzi nam o przebieg krystalizacji stopów wieloskładnikowych, wówczas zakładamy, że składniki występujące

zachodzące pomiędzy zespołami minerałów a roztworami wodnymi z uwzględnieniem wymiany masy, były analizowane z punktu widzenia termodynamicznego przez H. C. Helgersona (7). Zjawiska zachodzące w takich układach da się opisać za pomocą różniczkowych równań liniowych, które umożliwiają użycie komputerów. W rezultacie możemy szybko uzyskiwać dane odnośnie do reakcji, jakie przebiegają w analizowanym systemie zarówno w formie danych numerycznych, jak i gotowych diagramów trwałości minerałów z zaznaczonymi kierunkami procesów. Otwiera to możliwość wprowadzenia obliczeń termodynamicznych przy opracowaniu danych o charakterze masowym.

POWSTAWANIE MINERAŁÓW W PODWYŻSZONYCH TEMPERATURACH

Badanie mechanizmu krystalizacji i kolejności wypadania faz krystalicznych z wieloskładnikowego stopu krzemianowego, jakim jest magma, napotyka na poważne trudności. Problem staje się szczególnie złożony wówczas, gdy krystalizacja związana jest z oddziaływaniem się faz ciekłych (alkwacja) lub gdy





Ryc. 5. Linie likwidusu w układzie $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O, RO}$ (L. Stoch, 1968).

Fig. 5. Liquidus curves in the system $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ (L. Stoch, 1968).

w mniejszych ilościach nie wpływają na przebieg krystalizacji i rozpatrujemy tylko wpływ trzech najważniejszych lub posługując się kilkoma diagramami trójskładnikowymi przez interpolację oceniamy przybliżony przebieg w interesującym nas przypadku. Oba sposoby mogą być obarczone poważnymi błędami, ponadto wiele kombinacji składników nie doczekało się jeszcze opracowania diagramów równowag fazowych. Z tej przyczyny ważną sprawą jest posiadanie metody pozwalającej przewidywać przebieg krystalizacji dowolnego stopu, bez konieczności dysponowania diagramem równowag fazowych opracowanym eksperymentalnie.

Zagadnienia tego nie można zwykle rozwiązać na drodze samych rozważań termodynamicznych m. in. dlatego, że zwykle nie dysponujemy znajomością wszystkich niezbędnych do tego celu właściwości substancji. Bardziej obiecujące są rozważania uwzględniające własności krystalochemiczne jonów tworzących stop, gdyż one są główną przyczyną kształtującą zachowanie się substancji. R. Goerlich (6) opracował systematykę układów dwuskładnikowych opartą na elektrojemności elektrostatycznej i promieniach jonowych kationów. W oparciu o te poglądy można przewidzieć, jakiego typu równowagi fazowe wystąpią w układzie złożonym z dwu dowolnych tlenków i jaka będzie liczba ich połączeń.

Podstawowe znaczenie praktyczne ma określenie przebiegu likwidusu stopu o interesującym nas składzie. Zagadnienie to było przedmiotem badań (25) i wykazano, że w układach tlenkowych nachylenie likwidusu jest funkcją potencjałów jonowych kationów. Jest to widoczne na przykładzie linii likwidusu SiO_2 (ryc. 5). W układach dwuskładnikowych obniżenie temperatury topienia składnika A wskutek obecności składnika B w stopie (ΔT), określone linią likwidusu, jest funkcją potencjału jonowego kationów obu składników (φ):

$$\frac{\Delta T}{x_B} = a \frac{1}{\varphi_B} + b$$

gdzie: $b \approx \frac{1}{\varphi_A}$, a x_B oznacza ułamek molowy składnika B w stopie.

Współczynnik „a” ma inną wartość i znak dla kationów o $1/\varphi$ większym od kationu tlenku krystalizującego, a inną dla tlenków o $1/\varphi$ mniejszym.

Uzyskane wyniki pozwoliły na ustalenie następujących prawidłowości:

1. Temperatura krystalizacji określonej substancji ze stopów o różnych składach, lecz o takim samym stężeniu danej substancji jest tym niższa, im bardziej średnia odwrotność potencjału jonowego substancji różni się od średniej odwrotności potencjału jonowego stopu.

2. Jeżeli ze stopu może krystalizować kilka substancji o różnym składzie chemicznym, to jako pierwsza powinna krystalizować ta, której średnia odwrotność potencjału jonowego jest najbliższa średniej odwrotności potencjału jonowego stopu. Za pomocą podanych zasad można wyjaśnić kolejność krystalizacji minerałów w czasie dyferencjacji magmy oraz szeregi reakcyjne Bowena.

Osobne zagadnienie stwarza analiza zjawisk powstawania minerałów w warunkach podwyższonych ciśnień i temperatur. Kierunki reakcji powstawania minerałów jako funkcję obu tych parametrów można wyznaczyć posługując się potencjałem termodynamicznym. Trwałość minerałów urwodnionych pomaga określić równanie Vant Hoffa, a przesunięcie się temperatury przemiany polimorficznej wraz z ciśnieniem pozwala wykluczyć równanie Clausiusa — Clapeyrona. Opracowanych jest także kilka ważniejszych układów równowag fazowych dla wysokich ciśnień. Znajomość równowag fazowych w podwyższonych ciśnieniach i temperaturze stanowi podstawę współczesnej geobarometrii i geotermometrii.

Ostatnio przedmiotem licznych badań są procesy z udziałem fluidów w stanie nadkrytycznym w celu wyjaśnienia zjawisk formowania się utworów pomagmowych. Opracowane są w tym celu specjalne układy. Wiele z tych zagadnień omawia G. F. Smith (21). Dla poznania zjawisk formowania się minerałów w warunkach pneumatolitycznych i hydrotermalnych użyteczne są diagramy trwałości minerałów zależnie od lotności niektórych gazów, jak: O_2 , CO_2 , H_2O , S_2 (9).

ANALIZA PARAGENEZ MINERAŁÓW POWSTAŁYCH W WYNIKU PROCESÓW METASOMATYCZNYCH

Pod pojęciem analizy paragenetycznej minerałów (analiza paragenetyczna) rozumiemy ustalenie warunków powstawania skał drogą wyodrębnienia i badania zmieniających się kolejno paragenez minerałów. Metody analizy paragenetycznej opracowane przez D. S. Korżińskiego (14) znalazły zastosowanie do badania procesów metasomatycznych.

Kompleks skalny poddany procesom metasomatycznym można traktować jako układ otwarty wymieniający materię z otoczeniem. W układach takich D. S. Korżiński wyróżnił dwa rodzaje składników: stabilne i mobilne. Składniki stabilne nie uczestniczą w wymianie materii z otoczeniem. Przechodzą z jednej fazy w drugą, z jednego związku w drugi. Składniki mobilne uczestniczą w wymianie masy z otoczeniem, przemieszczając się z krążącymi roztworami lub dyfundując w roztworach wypełniających pory. Należą do nich zwykle alkaalia, w niektórych przypadkach wapń, krzemionka.

Podstawą analizy paragenetycznej stało się twierdzenie W. W. Goldschmida, że paragenesy minerałów powstałych w warunkach naturalnych podlegają regule faz Gibbsa. Reguła faz została zmodyfikowana przez D. S. Korżińskiego w sposób odpowiadający zjawiskom zachodzącym w głębi ziemi (metamorfizm, metasomatoza dyfuzyjna, procesy hydrotermalne) przebiegającym przy stałym dla określonego stadium ciśnieniu i temperaturze; ma ona postać:

$$\varphi < k_i$$

Dla metasomatozy infiltracyjnej zaś możemy napisać:

$$\varphi < k_i + 1$$

Oznacza to, że największa liczba minerałów (φ), jaka może powstać w danych warunkach, jest uwarunkowana liczbą składników stabilnych układu (k).

W analizie paragenetycznej posługujemy się diagramami promieniowymi, których współrzędnymi są potencjały chemiczne składników mobilnych. Poszczególne pola na diagramie odpowiadają określonej paragenecie minerałów, którą przedstawia się za pomocą wykresów trójkątnych, skład — parageneza. Diagramy promieniowe o skomplikowanej nieraz budowie są coraz szerzej stosowane, przykładem mogą być prace W. A. Zarikowa (30), W. W. Zolotuchina (29) i wiele innych. W oparciu o pojęcia i definicje termodynamiczne można uściślić niektóre pojęcia stosowane w naukach o Ziemi, jak: parageneza minerałów, facja i formacja geologiczna (30).

Przez paragenezę minerałów rozumie się zespół minerałów znajdujących się w równowadze w określonych warunkach fizyko-chemicznych, tj. przy określonym stosunku mas składników stabilnych, w określonych warunkach ciśnienia i określonej aktywności (potencjale chemicznym) składników mobilnych. Pod pojęciem facji rozumie się zespół paragenez mineralnych utworzonych w określonych warunkach fizyko-chemicznych. Formacja geologiczna jest to zespół facji mineralnych powstałych w jednym, genetycznie jedynym procesie geologicznym (loc. cit.).

W miarę jak pogłębia się znajomość zjawisk zachodzących w skorupie ziemskiej coraz niezbędniejsza staje się znajomość zasad chemii fizycznej dla ich zrozumienia i właściwej interpretacji. Chemia fizyczna procesów geologicznych powinna wejść do programu kształcenia kadry geologicznych. Jej znajomość jest jednym z nieodzownych warunków rozwoju badań minerałów i skał.

LITERATURA

1. Barth T. F. W. — Theoretical petrology. New York, 1952.
2. Clark S. P. — Handbook of physical constants. New York, 1966.
3. Garrels R. M. — Some thermodynamic relations among the uranium oxides and their relations to the oxidation states of the uranium ores of the Colorado Plateau. Amer. Min. 40, 1955.
4. Garrels R. M., Christ Ch. L. — Solution, minerals and equilibria. New York, 1960.
5. Garrels R. M., Christ Ch. L. — Solutions, minerals and equilibria. New York, 1965.
6. Görlich E. — Elektrostatik explanation of chemical bonding. Prace ceram. 1965, nr 4.
7. Helgeson H. C. — Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solution. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 1968.
8. Hess P. C. — Phase equilibria of some minerals in the $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system at 25°C and 1 atmosphere. Am. Jour. of Sci. 264, 1966.
9. Holland H. D. — Some application of thermochemical data to problems of ore deposits. Econ. Geol. 1965, 60.

SUMMARY

The article deals with the present-day scientific trends in physical chemistry of geological processes. The value of this discipline in the investigations of formation and transformation of minerals is presented, too.

10. Huber N. K., Garrels R. M. — Relation of pH and oxidation potentials to sedimentary iron formation. Ibidem, 1953, 48.
11. Karpow, J. K., Kaszik S. A., Pampura W. D. — Konstanty wieszczestw dla termodynamicznych mieszczeń w geochemii i petrologii. Moskwa, 1968.
12. Kern M. R., Weisbord M. A. — Thermodynamique de base pour mineralogistes, petrographes et géologues. Paris, 1964.
13. Kiedrow B. M. — Przedmiot i wzajemny związek jestestwicznych nauk. Moskwa, 1962.
14. Konzinskij D. S. — Fizyko-chemiczne metody osnowy analiza parageniez minerałów. Moskwa, 1957.
15. Kossowska A. G. — Typizacja i genetyczne znaczenie smieszczennostojnych minerałów glin. W Fizyczne metody issledowanija minerałów osadocznych porod (sbornik), Moskwa, 1966.
16. Krauskopf K. B. — Separation of manganese from iron in sedimentary processes. Geochim. Cosmochim. Acta 12, 1966.
17. Mc Kinster H. E., Kennedy G. C. — Some suggestions concerning the sequences of certain ore minerals. Econ. Geol., 1957, 52.
18. Niggli P. — Magma und seine Produkte. Lipsk, 1937.
19. Pourbaix M. — Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Oxford, 1966.
20. Smirnow W. I. — Genezis endogennych rudnych miestorożdienij. Moskwa, 1968.
21. Smith G. F. — Physical geochemistry. Massachusetts, 1963.
22. Stoch L. — Badania nad zjawiskami przeobrażeniowymi młk w glinach kaolinowych. Spraw. z Pol. Kom. Oddz. PAN w Krakowie, 1962.
23. Stoch L. — Z badań kaolinowych glin ceramicznych. Prace geol., 17, 1963.
24. Stoch L. — Badania nad przemysłową metodą usuwania tlenków tytanu z glin (praca niepubl.). Katedra Surowców Mineralnych AGH, 1964.
25. Stoch L. — Effect of cationic field strengths on the liquidus of oxide systems. Jour. Am. Ceram. Soc. 51, 1968.
26. Stoch L., Kurdowski W. — Równowagi fazowe minerałów. Wybrane zagadnienie z zakresu metodyki badań minerałów i skał. AGH (skrypt), 1968.
27. Stoch L., Sikora W. — Charakterystyka mineralogiczna dolnojurajskich złóż ogniotrwałych. Bul. IG. 21, 1968.
28. Subbotin S. J., Naumczik G. L., Rachimow I. S. — Mantija ziemi i tectogeniez. Kijów, 1968.
29. Zolotuchin W. W. — Mineralogija reakcyjnych obrazowanij w rudach Noril'ska. Mat. po giemietycznej i eksperimentalnoj mineralogii. Moskwa, 1965.
30. Zarikow W. A. — Skatnowyje miestorożdienija. Genezis endogennych rudnych miestorożdienij (red. S. I. Smirnow). Moskwa, 1968.

РЕЗЮМЕ

В статье рассматриваются современные направления исследований в области физической химии геологических процессов. Описывается применение этой дисциплины в исследовании процессов образования и преобразования минералов.