

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. ВЕРНАДЕСКОГО
АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

Л. А. АРУТЮНЯН

**ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ МОЛИБДЕНА В ГИПОГЕННЫХ
УСЛОВИЯХ**

(по экспериментальным данным)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель
член-корреспондент АН СССР
Н. И. Хитаров

МОСКВА — 1967

Силоку,
с пожеланием,
здоровья и всегда знан,
где мисси

Н. П. 17.V.67.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. ВЕРНАДЕСКОГО
АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

Л. А. АРУТЮНЯН

1995-5661
**ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ МОЛИБДЕНА В ГИПОГЕННЫХ
УСЛОВИЯХ**

(по экспериментальным данным)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель
член-корреспондент АН СССР
Н. И. Хитаров

МОСКВА — 1967



Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать отзывы.

Защита назначена на начало июня 1967 г. О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете «Вечерняя Москва». С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ АН СССР.

Дата отправки реферата 1967 г.

Ученый секретарь Совета Н. И. ОДИНЕЦ.

В В Е Д Е Н И Е

Вопросы поведения молибдена в магматических расплавах и гидротермальных условиях до сих пор относятся к наименее изученным в геохимии этого элемента. Реферлируемая работа представляет изложение результатов экспериментальных исследований в этой области, труднодоступной для изучения полевыми геохимическими или расчётными физико-химическими методами. Отдельными сериями экспериментов были изучены вопросы важных этапов геохимической истории молибдена в гипогенных условиях: вынос его из магматического расплава, перенос в гидротермальной обстановке и выделение молибденита из растворов. Соответственно, работа состоит из трех частей.

Материал для первой части работы предоставило экспериментальное исследование закономерностей отделения молибдена в водно-газовую фазу из магматического расплава, выполненное для условий водонасыщенного гранитного расплава, обогащенного молибденом, при температурах до 1200° и давлении паров воды до 3000 атм. Во второй части работы излагаются результаты экспериментальных исследований по определению устойчивости кремнемолибденовых и тиомолибдатных соединений в серусодержащих растворах при высоких температурах, а также возможностей переноса молибдена паровой фазой молибдатных растворов в отсутствие серы. Третью часть составляют результаты опытов по синтезу молибденита из тиомолибдатных растворов при высоких температурах. На основании литературных данных и физико-химических соображений, в первой главе обсуждаются, кроме того, состояние молибдена в магматическом расплаве (валентность и форма нахождения) и возможные механизмы выноса, а во второй части работы—возможности переноса молибдена в гидротермальных условиях галоидными соединениями.

Работа в основном проводилась в лаборатории магматогенных процессов ГЕОХИ АН СССР; несколько серий опы-

тов было выполнено в недавно организованной лаборатории высоких температур и давлений ИГН АН Арм. ССР. Автор приносит глубокую благодарность научному руководителю работы, чл.-корр. АН СССР Н. И. Хитарову за повседневную помощь и внимание, а также сотрудникам ГЕОХИ АН СССР и ИГН АН Арм. ССР, помощью и консультациями которых широко пользовался в процессе работы: А. А. Кадику, Е. Б. Лебедеву, С. Д. Малинину, Б. М. Меликсетяну, Б. Н. Рыженко, Э. Х. Хуршудян и другим.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ГЕОХИМИИ МОЛИБДЕНА В МАГМАТИЧЕСКУЮ СТАДИЮ

Целью исследования было выяснение количественных закономерностей, которым подчиняется процесс выноса молибдена из магматического расплава во флюидную фазу. Задача сводилась к определению относительного количества молибдена, переходящего в сосуществующую с расплавом водно-газовую фазу, и выяснению влияния на вынос факторов температуры, давления и добавок летучих в расплав.

Основой модели для исследования служил водонасыщенный расплав гранитного состава, искусственно обогащенный молибденом. Для выяснения влияния летучих в качестве добавочного компонента применялся хлор. Исследование велось в области температур 700—1200°C и давлений паров воды 1000—3000 атм.

Техника и методика эксперимента. Работа проводилась методом закалки на установке высокого давления с внутренним нагревом и внутренним уравнителем давления, конструкция которой была разработана Е. Б. Лебедевым (1965). Исследуемое вещество помещается в алундовой пробирке в заполненную водой реакционную камеру из платины, к которой присоединяется сильфонное пережимное устройство, также заполненное водой. Вдоль тела реакционной камеры снаружи располагаются навивки трехсекционного платинового нагревателя (с автономной подачей тока на каждую секцию) и четыре термпары из платины-платинородия; пространство меж-

ду камерой и стенками защитного кожуха заполнено теплоизолирующим материалом. Реакционная камера помещается в сосуд высокого давления, где создаваемое азотом давление передается через сильфонное устройство на воду в реакционной камере. Точность измерения давления составляла $\pm 1\%$, температуры— $\pm 10^\circ$. Специальная серия опытов длительностью до 7 часов показала, что для удовлетворительного воспроизведения результатов достаточна выдержка в 3,5 часа, которая и была принята в наших опытах.

Было проведено две серии опытов. В опытах первой серии использовался чистый гранит, предварительно обогащенный молибденом; для второй серии гранит, с целью обогащения его также хлором, сплавлялся одновременно и с NaCl. Содержание молибдена в применявшихся порошках гранита составляло 0,45—1% весовых, хлора—до 2%.

Схема опытов сводилась к выдержке гранитной навески весом 0,6 г. при данных условиях T и P_{H_2O} с последующей закалкой и анализами начального и конечного продуктов на молибден.

Результаты опытов и обсуждение. Результаты анализов использовались для расчёта коэффициента распределения молибдена между расплавом и газовой фазой. Специфические особенности применявшейся аппаратуры не позволяли точно определить объём газовой фазы, участвовавшей в процессе выноса молибдена. Расчёты проводились поэтому для случаев минимального и максимального возможных объёмов, отличающихся в 2,5 раза, т. е. рассчитывались верхний и нижний пределы $K_{распр}$. Важное значение коэффициентов распределения и полное отсутствие каких-либо данных в этой области оправдывают подобный подход, при разумном использовании полученных величин.

Как показывают результаты обеих серий опытов (фиг. 1 и 2), выявляется весьма четкая зависимость $K_{распр}$ от температуры, тогда как зависимости от давления, очевидно, не наблюдается— $K_{распр}$ в опытах каждой серии, независимо от давления, в пределах ошибки опыта укладываются на одну прямую, возрастающую с температурой.

Наивысшие значения $K_{\text{распр}}$ отмечаются для гранита, обогащенного хлором; здесь при температуре 1200° нижний и верхний пределы его составляют соответственно $0,25-0,60$. В опытах первой серии значения $K_{\text{распр}}$ при этой же температуре составляют $0,1-0,25$. Полученные данные были применены для обсуждения некоторых геохимически важных вопросов.

1. Вероятные пределы концентраций Мо в отделяющейся водногазовой фазе. С геохимических позиций представилось целесообразным провести обсуждение для двух типов магматических расплавов с разной исходной концентрацией Мо в них, а именно—для гранитных расплавов с «нормальным» (близкларковым) содержанием, и для расплавов, специализированных на Мо. В качестве характерных для этих случаев были выбраны концентрации в $1,5 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}\%$ соответственно*). Были проведены также расчёты для расплавов с возможной специфичной обогащённостью их хлором. Давление предполагалось не превышающим 3000 атм.

Как следует из проведенных расчётов (табл. 1), пределы концентраций Мо в водногазовой фазе расплавов закономерно понижаются с уменьшением температуры отделения газовой фазы. Для небогатенных хлором «нормальных» расплавов пределы концентраций изменяются от $1,7-4 \cdot 10^{-4}$ г/кг при 1200° до $1,5-3,8 \cdot 10^{-5}$ г/кг при 700° ; для специализированных расплавов эти пределы выше соответственно в 4 раза. Пределы концентраций Мо значительно выше в водногазовой фазе расплавов, обогащенных хлором, и достигают до $1,3-3,2 \cdot 10^{-3}$ г/кг для специализированных на Мо и обогащенных хлором расплавов.

Рассчитанные пределы концентраций Мо в газовой фазе, включая все рассмотренные случаи, укладываются в интервале $1,5 \cdot 10^{-5} - 3,2 \cdot 10^{-3}$ г/кг. Из ряда общих соображений, минимальная концентрация элемента в гидротермальном раст-

* Концентрация $6 \cdot 10^{-4}\%$ указана как несомненный показатель специализации на Мо, например, для гранитоидов Мегринского плутона в Ю. Армении (Б. М. Меликсетян, 1964). Перенесение же концентраций Мо, установленных в интрузиях гранитоидов, на их исходные расплавы обосновывается полученными данными, как будет видно в дальнейшем.

воре, которая ещё может иметь геологическое значение, была принята Краускопфом (1951) в $1 \cdot 10^{-5}$ г/л, что допускается также многими исследователями. Как видно, рассчитанные выше концентрации остаются достаточно значительными с геологической точки зрения даже для условий, малоблагоприятных в смысле отдачи молибдена (низкая исходная концентрация Мо в расплаве, небогатенность хлором и низкая температура отделения газовой фазы).

2. Влияние выноса Мо на общую концентрацию его в расплаве. На основании данных табл. 1, рассмотрено возможное влияние выноса Мо на общую концентрацию его в расплаве. С этой целью было подсчитано общее количество Мо, содержащееся в единице объёма расплава, и сравнено с количеством молибдена, способным уйти из него в наиболее благоприятных условиях. Расчёты показывают, что даже в условиях отделения максимального (принимаемого в 8 %) количества водногазовой фазы при температуре 1100—1200°, из обогащенных хлором расплавов должно уйти не более 1—2 % всего содержащегося в них Мо. Это означает, что существенного обеднения расплава молибденом при отделении газовой фазы не должно иметь места, и при отсутствии наложенных явлений, концентрации Мо, констатируемые в интрузиях гранитоидов, должны, повидимому, весьма близко отражать первичную концентрацию его в исходном расплаве.

3. Полученные данные применены в обсуждении вопросов характера генетической связи медно-молибденового оруденения на юге Арм. ССР с нижнемиоценовым магматизмом. Исходя из общего количества металла Мо, связанного в оруденении (с учётом рассеянной минерализации), были рассчитаны минимальные объёмы гранитного расплава, который мог явиться источником этого оруденения, при ряде допущений об условиях отделения водногазовой фазы, более или менее обоснованных конкретными геологическими условиями. Полученные величины согласуются с петрографическими и геохимико-минералогическими наблюдениями, связывающими оруденение парагенетически с нижне-миоценовым магматическим очагом комплекса порфириовидных гранитоидов, а не генетически с конкретными интрузиями этого комплекса в районе, объёмы

Табл. 1

Пределы вероятных концентраций молибдена в газовой-водной фазе гранитных расплавов при давлениях до 3000 атм (в г/л конденсата)

Температура, °C	Исходная концентрация Мо в расплаве			
	1,5 · 10 ⁻⁴ %		6 · 10 ⁻⁴ %	
	Расплав, не обогащенный Cl	Расплав, обогащенный Cl	Расплав, не обогащенный Cl	Расплав, обогащенный Cl
1200	1,6—4 · 10 ⁻⁴	3,1—7,7 · 10 ⁻⁴	6,4 · 10 ⁻⁴ —1,6 · 10 ⁻³	1,3—3,2 · 10 ⁻³
1100	1,3—3,2 · 10 ⁻⁴	2,7—6,7 · 10 ⁻⁴	5,2 · 10 ⁻⁴ —1,3 · 10 ⁻³	1,1—2,7 · 10 ⁻³
1000	1,0—2,5 · 10 ⁻⁴	2,2—5,5 · 10 ⁻⁴	4,0 · 10 ⁻⁴ —1,0 · 10 ⁻³	8,8 · 10 ⁻⁴ —1,6 · 10 ⁻³
900	7,5 · 10 ⁻⁵ —1,9 · 10 ⁻⁴	1,6—4,0 · 10 ⁻⁴	3,0—7,5 · 10 ⁻⁴	6,4 · 10 ⁻⁴ —1,6 · 10 ⁻³
800	4,5 · 10 ⁻⁵ —1,1 · 10 ⁻⁴	1,2—3,0 · 10 ⁻⁴	1,8—4,4 · 10 ⁻⁴	4,8 · 10 ⁻⁴ —1,2 · 10 ⁻³
700	1,5—3,7 · 10 ⁻⁵	7,5 · 10 ⁻⁵ —1,9 · 10 ⁻⁴	6,0 · 10 ⁻⁵ —1,5 · 10 ⁻⁴	3,0—7,5 · 10 ⁻⁴

которых, при принятых допущениях, оказываются неспособными отделить соответствующее оруденению количество Мо.

О формах нахождения Мо в магматических расплавах и вероятных механизмах его выноса из них

В дополнение к проведенному экспериментальному исследованию, на основании обзора литературных данных с привлечением физико-химических соображений, рассмотрены вопросы состояния молибдена в магматических расплавах и вероятные механизмы его выноса.

Указания ряда авторов о четырехвалентном состоянии молибдена в магматических расплавах подкрепляются данными по селективному выщелачиванию различных форм Мо из гранитоидных пород и кристаллохимическими наблюдениями. Этот вывод находит свое обоснование при рассмотрении потенциальной восстановительной способности магматической обстановки и физико-химических особенностей элемента молибдена. Далее, исходя из физико-химических особенностей внутреннего строения силикатных расплавов и энергетических характеристик иона четырехвалентного молибдена, делается предположение о нахождении его в расплавах в виде сульда MoS_2 или кислородного комплекса типа MoO_3^{2-} или MoO_4^{4-} .

Из рассмотрения возможных механизмов выноса тяжелых металлов из магматического расплава высказывается предположение, что в отношении Мо вынос за счёт растворения водногазовой фазой молибденсодержащих компонентов («вымывание») является более вероятным, чем вынос за счёт летучести его соединений или путем захвата сульфидных частичек газовыми пузырями.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ГЕОХИМИИ МОЛИБДЕНА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Содержание второго раздела работы составляют результаты экспериментального изучения возможностей миграции молибдена в гидротермальных условиях.

В качестве вероятных форм переноса Mo в гидротермальных растворах различными авторами были предложены кремнемолибденовый комплекс, тиомолибдаты, простые молибдаты, галоидные соединения. Нами были проверены возможности переноса молибдена в гидротермальной обстановке в виде кремнемолибденовых и тиомолибдатных соединений в присутствии сероводорода и также возможности его миграции в паровой фазе молибдатных растворов. На основании обзора рассеянных в литературе данных о химических свойствах галоидных соединений Mo рассмотрена возможность их участия в процессах переноса.

1. Устойчивость кремнемолибденового комплекса в водных растворах в присутствии сероводорода при повышенных температурах.

Кремнемолибденовая кислота состава $H_8 [Si(Mo_2 O_7)_4]$, pH_2O и её соли уже давно привлекаются для объяснения переноса молибдена в гидротермальных условиях. Экспериментально была показана вероятная устойчивость кремнемолибдат-иона в водных растворах вплоть до температур порядка 600° и давлений 600 атм. (Хитаров, Рыженко, 1962).

Одним из важных условий для того, чтобы данное соединение участвовало в переносе элемента при сульфидном рудообразовании, является, очевидно, его устойчивость в водных растворах при повышенных температурах в присутствии сероводорода или сульфидной серы. Нами экспериментально было проверено, насколько это условие выдерживается в отношении кремнемолибденового комплекса.

Техника и методика эксперимента. Исследование проводилось методом измерения электропроводности, который позволял «наблюдать» за изменениями в исследуемых растворах непосредственно в условиях эксперимента. Поскольку электропроводность раствора определяется в первую очередь количеством ионов в растворе, то разрушение комплекса должно было приводить к изменению сопротивления раствора и проявить себя этим.

Для измерения электропроводности использовалась обычная мостовая схема на переменном токе звуковых частот; опыты проводились в электролитической ячейке специальной

конструкции (Хитаров, Рыженко, Лебедев, 1963). Для проведения исследования, автоклав-ячейка с изучаемым раствором помещался в цилиндрическую печь сопротивления и нагревался до нужной температуры; последняя затем поддерживалась с точностью 1—2 % регулировкой напряжения вручную при помощи лабораторного автотрансформатора и измерялась потенциометром ПП при помощи хромель-копелевой термопары. Давление измерялось только в опытах одной серии образцовым манометром с точностью до 0,5 атм.; в остальных опытах давление принималось близким к давлению насыщенного пара воды при температуре опыта.

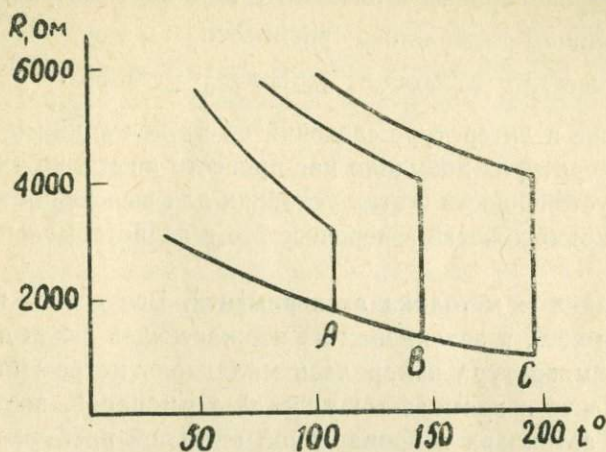
Методика проведения опытов заключалась в приготовлении раствора соответствующего состава и измерении его сопротивления в процессе нагревания до определенной температуры и при охлаждении. Было проведено около 15 опытов в трех сериях. Во всех случаях использовался раствор кремнемолибденовой кислоты концентрации 0,14 % (около 0,001 м/л).

Результаты и обсуждение. В первой серии опытов было изучено поведение чистого раствора кремнемолибденовой кислоты при температурах до 220°. При возрастании и понижении температуры сопротивление раствора отмечается одними и теми же цифрами, после опыта никаких изменений в растворе не наблюдается—разрушения комплекса в этих условиях не происходит.

Во второй серии изучалось поведение кремнемолибденовой кислоты в водном растворе, через который пропускался сероводород при комнатной температуре в течение от 3ч до 1 мин. Нагревание этих растворов приводило к разрушению комплекса, что проявлялось в необратимом повышении сопротивления раствора.

В третьей серии опытов в чистый раствор кремнемолибденовой кислоты, нагретый до 110°, 140° и 240°, вводился барботированием через раствор сероводород под давлением 5—10 атм. Сопротивление раствора измерялось непрерывно в процессе нагрева до подачи сероводорода, во время подачи его (в течение 1—2 минут) при выдержке раствора в заданных условиях T и P_{H_2S} и далее в процессе охлаждения. Сопротивление раствора в момент подачи сероводорода сразу рез-

ко возрастает, что свидетельствует о разложении комплексного кремнемолибденового иона при введении в раствор уже первых порций сероводорода (фиг. 3).



Фиг. 3 Изменение сопротивления раствора кремнемолибденовой кислоты при подаче H_2S при высоких температурах. Точки А, В и С отвечают моменту подачи H_2S под давлением 10,5 и 10 атм. Нижняя ветвь кривых (АС) получена в процессе нагревания, верхние ветви—при охлаждении.

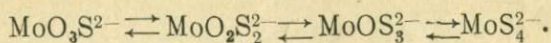
Данные второй и третьей серии опытов с очевидностью свидетельствуют о разложении кремнемолибденового комплекса в водных растворах в присутствии сероводорода при повышенных температурах.

Результаты исследования, таким образом, приводят к выводу, что совместная миграция молибдена и кремнезема в виде общего соединения—кремнемолибденового комплекса—в условиях высоких температур невозможна в присутствии сероводорода, во всяком случае, если концентрация последнего в растворе превышает 0,01 м/л (минимальная рассчитанная концентрация в наших растворах).

2. Устойчивость тио- и окситиомолибдатных растворов при высокой температуре

Затруднения при объяснении переноса Мо в серосодержащих растворах частично устраняются при предположении, что в переносе участвуют соединения, уже имеющие в своем

составе серу. В качестве таковых в литературе выдвигались тио- и окситиомолибдатные соединения. Ионы последних образуются, например, при введении сульфидной серы (или просто сероводорода) в щелочные молибдатные растворы, с установлением подвижного равновесия



Отсутствие в литературе сведений об их поведении при высоких температурах побудило нас провести опыты по определению их устойчивости в этих условиях для выяснения конкретных их возможностей в переносе Мо в гидротермальном процессе.

Техника и методика эксперимента. Все опыты проводились при 400°, в автоклавах из нержавеющей стали объемом 0,5 л. Температура измерялась милливольтметром МПП-254 в комплекте с хромель-алюмелевой термопарой, вводимой в полость автоклава в приваренной стальной пробирке, с точностью ±5°, и поддерживалась постоянной при помощи регулирующего милливольтметра типа МР-1-01м с точностью ±1,5%. Давление создавалось за счет паров раствора и должно было быть близким к 260 атм.

Для проведения опытов готовились растворы молибдата натрия концентраций 5 и 10 г/л Мо в растворе, в двух вариантах: слабощелочном, с рН порядка 7,5—8,5, и сильнощелочном, с рН 11,5—12; изменение рН достигалось приливанием к раствору NaOH. Через полученные растворы пропускался H₂S в течение 5, 10 и 30 минут. При этом в растворе образуются тио- и окситиомолибдаты, изменяя цвет раствора до краснобурого. Растворы заливались в автоклав, нагревались в печи до 400° и выдерживались в течение 2,5—3 часов. После охлаждения и разборки автоклава остаточные растворы отделялись от выпавшего осадка сульфида, фильтровались и анализировались на молибден и в ряде случаев на серу.

Результаты и обсуждение. Всего было проведено около 15 опытов. Полученные результаты показывают, что в тио- и окситиомолибдатных растворах после трехчасовой выдержки при 400° всегда содержатся значительные (порядка десятых г/л) концентрации молибдена даже в растворах, использо-

ванных после 30-минутного барботирования H_2S . В сильнощелочных растворах концентрация Mo , как правило, в 1,5—2 раза выше, чем в слабощелочных с той же исходной концентрацией Mo и S . Анализы на общую серу показали, что последняя содержится в растворах после опыта в концентрациях гораздо больших, чем ее требовалось бы для того, чтобы осадить весь находящийся в остаточном растворе молибден в виде дисульфида.

Как показывает порядок полученных величин, та минимальная концентрация молибдена, которая способна удерживаться при высокой температуре даже в слабощелочном тио- и окситиомолибдатном растворе в равновесии над осадком выпавшего в виде дисульфида «избыточного» молибдена, более чем высока для того, чтобы иметь геологическое значение (согласно уже упоминавшемуся Краускопфу, для этого было бы достаточно концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ г/л).

Из этих данных вытекают очевидные выводы:

1. Тио- и окситиомолибдатные растворы способны содержать вполне ощутимые с геологической точки зрения концентрации молибдена и серы совместно при температуре 400° и давлении до 250 атм (порядка десятых г/л Mo и нескольких г/л серы).

2. Увеличение щелочности тио- и окситиомолибдатных растворов от слабо- до сильнощелочного характера при прочих равных условиях почти вдвое увеличивает концентрацию молибдена, способную удерживаться в растворе при высокой температуре.

Полученные данные позволяют более уверенно обосновать представление о возможной роли шестивалентного молибдена в процессах миграции в гипогенных условиях. Определенными указаниями на эту роль являются наблюдения повеллита возможного гипогенного генезиса. Экспериментально ранее была показана возможность замещения молибденита повеллитом в гидротермальных условиях (Хитаров, 1947), т. е. было установлено, что в определенной гидротермальной обстановке, включающей также известное участие серы за счет MoS_2 , соединения шестивалентного молибдена оказываются устойчивее четырехвалентного. В литературе опи-

саны явления растворения карбонатными гидротермальными растворами колломорфного молибденита и переотложения его в виде повеллита в карбонатных жилках; детально описана гипогенная повеллитизация молибденита на уральских месторождениях в кварцевых и пегматитовых жилах; описана в рудном поле гранитного массива Куу (Ц. Казахстан) повеллитизация молибденита в связи с фельдшпатизирующими растворами. Возможность одновременного присутствия в гидротермальных растворах шести- и четырехвалентного молибдена была хорошо проиллюстрирована на примере полевошпатовой стадии оруденения в месторождениях Лянгар, Чорух-Дайрон и др.

Появление в гидротермальных растворах шестивалентного молибдена обычно объясняется окислением молибдена при смешении гипогенных растворов с вадозовыми водами, обогащенными кислородом. Допущение о щелочном характере растворов (к тому же подтверждаемое их карбонатным составом и фельдшпатизирующим действием), включает в себя и возможность присутствия в них шестивалентного молибдена, способного переноситься одновременно с серой в виде тио- или окситиомолибдатов, как показано опытами. Повышение кислотности в результате взаимодействия с кварцсодержащими породами может приводить к образованию MoS_2 , поскольку выделяющийся из подкисленных тиомолибдатных растворов трисульфид Мо при воздействии температуры порядка $350\text{--}400^\circ$ переходит в MoS_2 , а при введении Ca^{2+} в такие растворы образуется CaMoO_4 , как известно из литературы.

Таким образом, полученные данные подкрепляют и обосновывают предположение ряда авторов об участии шестивалентного молибдена в форме тио- и окситиомолибдатных его соединений на определенных стадиях рудообразующего процесса и в миграционной жизни Мо вообще.

3. Исследование возможностей миграции молибдена в паровой фазе молибдатных растворов

Этим исследованием предполагалось выяснить значение паровой фазы гидротермальных молибдатсодержащих растворов как возможного самостоятельного фактора миграции молибдена в гипогенных условиях.

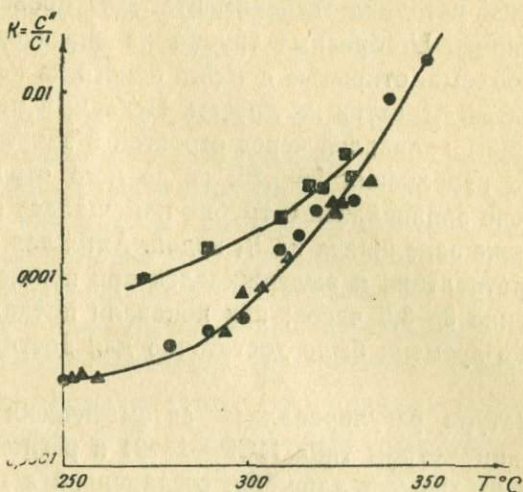
Техника и методика эксперимента. Для проведения опытов применялись U-образные трубки из пирексового стекла известного объема, открытые с торца одного из колен и имеющие открытый отросток на другом. Исходный раствор (молибдат натрия) заливался через отросток в закрытое колено со степенью наполнения $f=0,25$, после чего отросток и открытое колено запаивались и трубка помещалась в автоклав, который также заполнялся на $1/4$ водой. Автоклав нагревался в печи сопротивления и выдерживался при нужной температуре в течение 3—3,5 часов; как показали предварительные опыты, этого времени было достаточно для достижения равновесия.

Температура регулировалась автоматически регулирующим потенциометром типа ПСР—1—01 и регистрировалась термопарой из хромель-алюмеля, соединенной с милливольтметром МПП-254, с точностью $\pm 5^\circ$. Давление в опытах принималось близким к давлению насыщенного пара воды при температуре опыта. В конце опыта печь выключалась, и происходило медленное охлаждение. После разборки автоклава трубка вскрывалась, и конденсат из второго колена анализировался на Мо.

Было проведено около 30 опытов в трех сериях, с концентрациями Мо в исходном растворе 10 г/л (рН=7,8), 50 г/л (рН=9,2) и с концентрацией 10 г/л при рН=2,0; величина рН=2 была достигнута добавлением соляной кислоты.

Результаты и обсуждение. Данные анализов пересчитывались на коэффициент распределения молибдена между жидкой и паровой фазами. Полученные $K_{\text{распр}}$ возрастают с температурой (фиг. 4); для растворов с близкими рН они вполне отчетливо укладываются на одну кривую, что согла-

суется с указаниями о том, что $K_{\text{раепр}}$ малолетучих соединений не зависят от концентрации в широком диапазоне изменения последней (Стырикович, 1959). Точки, отвечающие выносу Мо из кислых растворов ($\text{pH}=2$), образуют отдельную кривую выше первой. Более высокая летучесть Мо в парах кислых хлорсодержащих растворов неясна и связана, вероятно, с изменением формы нахождения Мо в жидкой фазе (укрупнение анионных форм при подкислении).



Фиг. 4 Температурная зависимость логарифма коэффициента распределения молибдена между жидкой и паровой фазами в молибдатных растворах различных концентраций и pH .

- Концентрация Мо в жидкой фазе 10г/л, $\text{pH}=8$
- ▲ Концентрация Мо в жидкой фазе 50г/л, $\text{pH}=9$
- Концентрация Мо в жидкой фазе 10г/л, $\text{pH}=2$

Из этих данных были рассчитаны концентрации Мо в паре при разных температурах над молибдатсодержащими растворами с концентрацией Мо в них в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ г/л, которые можно предполагать вероятными для гидрогермальных растворов, образовавшихся при конденсации магматических флюидов (см. выше). При допущении концентрации Мо в паре в $1 \cdot 10^{-5}$ г/л конденсата как минимальной, имеющей геологическое значение, из расчетов вытекает вывод, что паровая фаза молибдатсодержащих растворов может играть самостоятельную роль в переносе молибдена при тем-

пературах порядка 320—330° и выше, если концентрация Мо в жидкой фазе составляет $5 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ г/л. При более высоких концентрациях Мо в растворах температура, при которой содержание Мо в паре достигает $1 \cdot 10^{-5}$ г/л, понижается, и при концентрациях порядка сотых г/л в жидкой фазе составляет 250° для кислых хлорсодержащих растворов и 300—310° для щелочных.

Таким образом, паровая фаза молибдатсодержащих растворов способна содержать имеющие геологическое значение концентрации Мо, возрастающие с повышением температуры и увеличением кислотности растворов, и может играть роль самостоятельного фактора в миграции Мо в гидротермальных условиях на сравнительно небольших глубинах.

4. О возможностях миграции Мо в форме галоидных соединений

Галоиды молибдена неоднократно привлекались для объяснения переноса Мо в гидротермальных растворах, но очень мало внимания уделялось конкретным возможностям, которые могут представить галоиды Мо, как химические соединения, для выполнения этой роли.

По возможности полно проведенный обзор химической литературы по свойствам известных сейчас хлоридов и фторидов Мо позволяет прийти к выводу, что допущение об их участии в миграции Мо может считаться обоснованным лишь для условий, исключающих присутствие воды. Для признания существования этих соединений в гидротермальных условиях следует допустить, что среда обладала концентрацией свободной кислоты, невероятно высокой по геологическим понятиям (2—4 N и выше). Эти обстоятельства ставят под сомнение возможность участия галоидов молибдена в гипогенных процессах миграции и минералообразования.

III. СИНТЕЗ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА ИЗ ТИОМОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Образование дисульфида молибдена является в геохимической истории этого элемента важнейшим этапом, следующим за этапами отделения его из магматических расплавов

и миграцией в гидротермальной среде. Синтез MoS_2 в лабораторных условиях может явиться шагом вперед в изучении особенностей образования MoS_2 в природе.

Впервые MoS_2 был синтезирован в начале прошлого века Берцелиусом, после чего различные безводные методы синтеза были описаны многими авторами. Нам с геохимической точки зрения представлялся интересным синтез из водных растворов и определение влияния на характер кристаллизации и структуры дисульфида факторов температуры,

Техника и методика работы были теми же, что и в опытах по определению устойчивости тиомолибдатов. Исходными служили растворы тиомолибдатов концентраций от 10 до 50 г/л Mo, с рН от 8 до 12. Было проведено около 20 таких опытов при температурах от 300 до 700° (под давлением паров растворов) и длительностью от 1 до 120 часов. Были проведены также несколько опытов по перекристаллизации полученных образцов под давлением от 1000 до 3000 атм. и несколько синтезов в безводных условиях при 1300°.

Результаты и обсуждение. Продукты синтеза изучались под бинокляром и рентгенометрически; результаты приведены в табл. 2. Полученные при температурах до 400—500° дисульфиды представляют обычно сажистую черную аморфного типа массу, часто в виде бесформенных комочков. Более высокотемпературные продукты образуют на стенках помещенной в автоклав стеклянной пробирки серовато-черную пленку, иногда рубчатую и усеянную почковидными образованиями более темного цвета. При скоблении пленки выявляется типичная молибденитовая черта и мелкочешуйчатость.

Рентгеновское исследование методом дебаеграмм показало, что процесс кристаллизации дисульфида начинается с температур порядка 350—400° и протекает до 500—550°; образующийся при этом дисульфид, в разной степени окристаллизованный, относится к ромбоэдрической модификации. Полная кристаллизация последней происходит при температурах 550° и выше.

В определении характера выделений дисульфида и степени его кристаллизации ведущую роль, по-видимому, играет

Результаты опытов по синтезу дисульфида молибдена

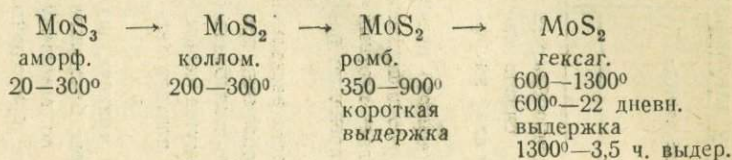
№№ п.п.	Т-ра в опыте °С	Выдерж-ка, в часах	рН исходного раствора	Макро-и микроскопическое описание продукта	Результаты рентгеноструктурного анализа
1.	330	48	8	Плотная или рыхлая порошкообразная сажистая масса черного цвета, сильно мажущая черным, по внешнему виду аморфная. Обычно серо-стального или черного цвета плотный налет, прочерчивающийся молибденитовым блеском. Иногда—плотный осадок того же типа или почковидные нарастания на стекле. Плотные черные кусочки, часто раскалывающиеся на остроугольные обломки; при прочерчивании дают типичную молибденитовую черту и блеск. Мажутся серым. Иногда в виде серостального плотного налета. **Синтезирован в расплаве гранита, из окисла Мо и элементарной серы; блестящие чешуйки, довольно крупные, по внешнему виду ничем не отличаются от природного MoS ₂ .	Несколько размытых линий, указывающих о начале кристаллизации пакетов MoS ₂ . Увеличивается число линий, попрежнему часто размытых; степень кристалличности образца увеличивается, но ещё много и аморфной фазы; кристаллизация пакетов MoS ₂ продолжается. Линии говорят о принадлежности MoS ₂ к ромбоэдр. модификации. Образцы становятся полностью кристаллическими, очень отчетливые и многочисленные линии, характерные для ромбоэдр. MoS ₂ . Четкая и полная рентгенограмма, указывающая на принадлежность образца к гексагональной модификации MoS ₂ .
2.	380	24	8		
3.	380	4	8		
4.	400	4	7—8		
5.*	420	5478	10		
	350	24			
6.	420	53	11		
7.	430	70	8		
8.	430	6	7—8		
9.	530	30	8		
10.	530	30	11		
11.	540	116	11		
12.	550	3	8		
13.	560	3	8		
14.	565	4	7—8		
15.	600	1	7—8		
16.	640	20	7—8		
17.	700	1	11		
18.**	1300	3,5	—		

*) Оп. № 18 продолжался 54 часа при температуре 420° и далее 24 часа при 350°.

температура и также продолжительность выдержки; роль последней возрастает с температурой. Воздействие в течение 3—4 часов давления от 1000 до 3000 атм. при температуре 450° на образцы, полученные при той же температуре, но значительно меньшем давлении (порядка 200—300 атм.), не привело ни к каким изменениям на их рентгенограммах, т. е. перекристаллизация под действием высокого давления не имела места.

Чешуйки молибденита гексагональной модификации были получены в расплаве гранита, обогащенного Mo, Cl и S при температуре 1300° и короткой выдержке.

Подытоживая имеющийся сейчас материал по условиям образования MoS₂, можно предположить следующую схему взаимоотношений между сульфидами Mo:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Огромное разнообразие условий протекания природных процессов, естественно, исключает возможность точного и полного их воспроизведения в современных экспериментальных установках или в теоретических моделях. Тем не менее, всякое целенаправленное экспериментальное или теоретическое исследование, как бы далекими ни казались воспроизводимые ими условия от природных, должно приближать нас к выявлению тех общих закономерностей, которым подчиняется геохимическая история элементов в земной коре, разумеется, при условии разумного и осторожного толкования устанавливаемых фактов. С этой точки зрения, проведенные нами экспериментальные исследования по геохимии молибдена в гипогенных условиях, в сочетании с экспериментальным, теоретическим и полевым геологическим материалом по литературным данным, также позволяет выявить ряд положений в указанной области. Отнюдь не считая категорично обя-

зательным выполнением этих положений в сложной природной обстановке, мы все же предполагаем их достаточно обоснованными вышеуказанным материалом, чтобы ими можно было пользоваться при расшифровке условий протекания некоторых этапов геохимической истории молибдена.

Основное содержание этих положений можно свести к нижеследующим выводам, освещающим различные стороны геохимической истории Мо в гипогенных условиях:

1. В магматических расплавах молибден присутствует в четырехвалентном состоянии; возможная форма нахождения его в расплаве при этом — сульфид или комплексные кислородные анионы.

2. Вынос Мо водно-газовой фазой гранитных водонасыщенных расплавов в ходе магматического процесса не может сколько-нибудь значительно отражаться на общей концентрации его в расплаве. Таким образом, содержания Мо, устанавливаемые в неизменных интрузиях гранитоидов, должны близко отражать начальную его концентрацию в исходном расплаве.

3. Потенциальные возможности отделения значительных количеств Мо гораздо шире в жидкую высокотемпературную стадию расплавов, по сравнению со стадией кристаллизации. Количество выносимого Мо зависит от температуры отделения газовой фазы, исходного содержания его в расплаве, обогащенности последнего хлором, объема расплава и от количества отделяющейся воды, увеличиваясь с ростом указанных показателей.

4. Концентрация Мо в отделяющейся от гранитных водонасыщенных расплавов газовой-водной фазе в условиях T от 700 до 1200°, P_{H_2O} до 3000 атм и исходной концентрации Мо в расплаве $1,5-6 \cdot 10^{-4}\%$ должна находиться, вероятно, в пределах $2 \cdot 10^{-5}-3 \cdot 10^{-3}$ г/л, значительно уменьшаясь с понижением температуры и увеличиваясь при обогащенности расплава молибденом и хлором.

5. После отделения от расплава, миграция Мо в гидротермальной обстановке в условиях отсутствия сульфидной серы или других сильных восстановителей может осуществляться в форме молибдатов щелочных металлов или Са, или кремнемолибденового комплекса. При этом паровая фаза

растворов, содержащих молибдат-ион, может играть роль

самостоятельного фактора миграции для Мо. В условиях температур 300—350°, в паровую фазу указанных растворов с концентрацией Мо порядка $1 \cdot 10^{-3}$ г/л могут перейти вполне ощутимые с геологической точки зрения количества Мо, особенно из кислых хлоридных растворов.

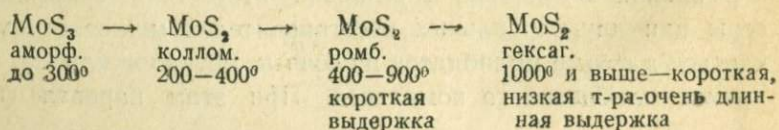
6. В случае присутствия в растворах сульфидной серы, что, по-видимому, более характерно для условий сульфидного рудообразования, перенос Мо в виде кремнемолибдата маловероятен. Последний разрушается с образованием сульфида Мо при повышенных температурах в присутствии уже 0,01 м/л сероводорода.

7. В указанном случае более вероятно участие в переносе тиомолибдатных соединений, растворы, которых в этих условиях способны содержать довольно высокие с геологической точки зрения концентрации Мо при высокой температуре (порядка десятых г/л при 400°). Более благоприятными условиями для участия в миграции шестивалентного молибдена в виде тиомолибдатов являются щелочные хлоридные растворы. При подкислении таких растворов при высоких температурах может образоваться дисульфид Мо.

8. В условиях низкого окислительно-восстановительного потенциала и высокой температуры, перенос Мо мог осуществляться, по-видимому, за счет перехода в раствор молибдена из молибденита.

9. Судя по имеющимся в литературе данным по химии галоидов Мо, существование известных сейчас галоидных соединений (простых или комплексных) Мо в природных гидротермальных условиях, по-видимому, маловероятно. Интересными представляются сернохлоридные комплексы Мо, свойства которых, однако, пока неизвестны. Для более веского обоснованного мнения о возможности участия галоидов Мо в гидротермальном процессе необходимо проведение соответствующих экспериментальных исследований.

10. Соотношения между известными сейчас сульфидами Мо могут быть представлены, по-видимому, в виде следующей схемы:



Можно предполагать, что ромбоэдрический MoS_2 является метастабильным в отношении гексагонального.

Список работ автора по теме диссертации:

1. Н. И. Хитаров, Л. А. Арутюнян, Б. Н. Рыженко. Влияние сероводорода на миграцию молибдена в виде кремнемолибденового комплекса в условиях повышенных температур. «Геохимия», 1965, № 3.
2. Л. А. Арутюнян. Об устойчивости воднорастворимых форм молибдена в серосодержащих растворах при высоких температурах. «Геохимия», 1966, № 4.
3. Л. А. Арутюнян, Э. Х. Хуршудян. Синтез дисульфида молибдена из тиомолибдатных растворов при высокой температуре. «Геохимия», 1966, № 6.
4. Н. И. Хитаров, Л. А. Арутюнян, С. Д. Малинин. О возможности миграции молибдена в паровой фазе молибдатных растворов при повышенных температурах. «Геохимия», 1967, № 2.
5. Н. И. Хитаров, Л. А. Арутюнян, Е. Б. Лебедев. Экспериментальное исследование выноса Mo из гранитного расплава под давлением H_2O до 3000 атм. «Геохимия» (в печати).
6. Л. А. Арутюнян. О возможностях миграции молибдена в форме галоидных соединений. Изв. АН Арм. ССР, сер. геологич. (в печати).
7. Л. А. Арутюнян, Б. М. Меликсетян. К вопросу о характере генетической связи медно-молибденового оруденения с магматизмом в Ю. Армении. Изв. АН Арм. ССР, сер. геологич. (в печати).

1995