

Академия наук СССР

Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского

*Стену Борису  
с уважением  
и глубоким почетом  
Д. Арутюнян*

На правах рукописи

Л.А.Арутюнян

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЯ В ЭНДОГЕННЫХ  
СИСТЕМАХ

(по экспериментальным данным)

УДК 553.21/24+553.48

специальность 04.00.02 - геохимия

Автореферат диссертаций

на соискание ученой степени

доктора геолого-минералогических наук

Москва 1986 г.

Работа выполнена в Геологическом институте ордена  
Ленина Кольского филиала им. С.М.Кирова АН СССР

Официальные оппоненты: Доктор геолого-минералогических  
наук, профессор  
Годовиков А.А.

Доктор геолого-минералогических  
наук

Кешик А.А.

Доктор геолого-минералогических  
наук

Лихачев А.П.

Ведающая организация: Институт геохимии им. А.П.Вино-  
градова СО АН СССР, г.Иркутск

Защита состоится 19 ноября 1986 г. в  
на заседании специализированного совета Д 002.59.02 в  
Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского  
(ГЕОХИ) АН СССР по адресу: Москва, Г17334, ул.Косыгина, 19

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ АН СССР.

Автореферат разослан "3" октября 1986 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

Хидикова А.П.

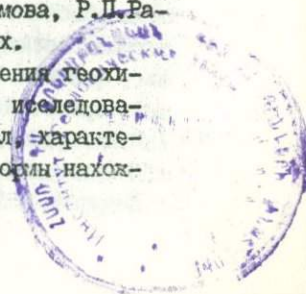
## ВВЕДЕНИЕ

Вопросы поведения рудных элементов в связи с физико-химическими параметрами рудогенных систем на различных этапах их эволюции составляют одну из важнейших проблем в геохимии эндогенного рудообразования. Непрерывно возрастающая роль Ni в промышленности и ведущая роль Cu-Ni руд в его добыче в нашей стране определяют значение указанной проблемы в отношении Ni и сульфидного Cu-Ni рудогенеза, поскольку в процессе ее решения создаются необходимые предпосылки для построения генетических концепций и далее, в прикладном аспекте - для разработки научно обоснованных эффективных методов поисков, разведки и переработки руд.

Актуальность выполненной работы определяется прежде всего ее направленностью на выявление закономерностей, на количественном уровне описывающих поведение Ni и ряда сопутствующих ему рудных элементов в магматических и гидротермальных рудогенных системах, что восполняет существующие в этой области пробелы и обеспечивает возможность развития и расширения на физико-химической основе теории Cu-Ni рудогенеза и представлений об эндогенном цикле геохимии Ni в целом. Актуальность экспериментальных исследований в этой области подчеркивается спецификой сульфидных Cu-Ni месторождений, для которых сложность и многообразие геологических условий чаще всего исключают возможность однозначного их толкования на основании одного только геологического материала.

Изученность проблемы. В разработку теоретических и экспериментальных основ проблемы геохимической эволюции магматических и гидротермальных рудогенных систем и поведения в них отдельных элементов значительный вклад внесли исследования А.П.Виноградова, Д.С.Коржинского, Н.И.Хитарова, В.Л.Барсукова, В.А.Жарикова, Л.В.Таусона, И.Д.Рябчикова, А.А.Годовикова, А.А.Кадика, Л.Н.Когарко, У.Маршалла, Г.Б.Наумова, Р.Д.Рафальского, Г.Хелгесона, И.Л.Ходаковского и других.

В процессе достаточно длительной истории изучения геохимии Ni и сульфидных Cu-Ni руд многочисленными исследователями накоплен значительный фактический материал, характеризующий содержания и минералого-геохимические формы наход-



1961

денки Ni в геологических объектах различного происхождения и состава, корреляционные связи его с другими элементами, вещественный состав и геохимические особенности Cu - Ni руд и т.д. Основы имеющихся представлений в этой области заложены в классических работах В.Фогта, В.Гольдшмидта, А.Е.Ферсмана, В.К.Котульского, М.Н.Годлевского, Л.Уэйджера, Р.Митчелла.

Формы нахождения Ni в изверженных породах и его баланс в ходе их становления изучали Ю.Е.Вишневская, А.Д.Генкин, А.Д. и О.М.Глазуновы, И.П.Горяинов, Е.Н.Егорова, Э.Н.Елисеев, В.Н.Макаров, В.А.Макрыгина, Г.В.Нестеренко, Н.П.Смирнова, Т.Хакли, И.И.Эдельштейн и многие другие; распределение Ni между фазами природных и ряда экспериментальных базитовых систем исследовали П.Гендерсон, И.Дейл, Л.И.Коломейцева, В.Лиман, Д.Линдстром, Б.Мизен, Н.С.Муравьева, Е.Такахали, А.В.Уханов, С.Харт и др. Широко изучены минералого-геохимические особенности Cu - Ni руд и фазовые отношения в соответствующих им сульфидных системах, где значительный вклад внесли работы А.Г.Бетехтина, А.Д.Генкина, Г.И.Горбунова, В.В.Дистлера, Г.Каллеруда, В.А.Коваленкера, Н.А.Корнилова, Д.Крейга, А.П.Лихачева, А.Надретта, Д.В.Полферова, А.А.Филимоновой, О.Е.Шко-Захаровой, Ю.Н.Яковлева.

По мере накопления информации расширялись и углублялись представления о механизмах и геолого-геохимических условиях формирования сульфидных Cu - Ni руд, нашедшие выражение в соответствующих генетических концепциях: магматически-ликвационных (В.Фогт, М.Н.Годлевский, Г.И.Горбунов, В.В.Дистлер, В.К.Котульский, А.П.Лихачев, А.Надретт, Д.В.Полферов, В.М.Чернышев), сульфуризационных (А.И.Альмухамедов, Л.Н.Грищенко, С.И.Зак, В.В.Золотухин, А.Я.Медведев), метаморфогенно-гидротермальных (Е.К.Козлов, Н.А.Корнилов, И.Ласк, В.Н.Макаров, А.А.Предовский, М.Флит); значительную роль в физико-химическом обосновании магматических и сульфуризационных концепций сыграли исследования растворимости серы в силикатных расплавах, фазовых отношений в сульфидно-силикатных системах и закономерностей распределения в них Ni, Cu, Co, выполненные А.И.Альмухамедовым, Н.С.Горбачевым, Т.Кларком, В.Мак-Лином, А.Я.Медведевым, И.Я.Некрасовым, О.Я.Ольшанским, В.Радхамани, Т.Кадурой, С.Нагашмой. Крупные обобщающие работы в области

магматического  $Cu-Ni$  рудогенеза выполнены в последнее время В.В.Дистлером, А.П.Лихачевым и А.Надретом.

В то же время, несмотря на значительное количество исследований, многие стороны проблемы пока недостаточно разработаны, особенно в экспериментальном отношении. В частности, далеко не раскрыт еще ряд аспектов магматической геохимии  $Ni$ , остаются малоизученными некоторые важные для  $Cu-Ni$  рудогенеза особенности сульфидно-силикатных систем; недостаточно исследовано поведение связанного в силикатах никеля в обстановках метаморфизма; ограничены экспериментальные данные по геохимии процессов гидротермальных преобразований сульфидных  $Cu-Ni$  руд и т.д. Этим вопросам и было уделено основное внимание в наших исследованиях.

Цели и задачи исследования. Главной целью диссертационной работы было выявление и количественная характеристика с помощью экспериментальных методов закономерностей поведения  $Ni$  и некоторых сопутствующих ему элементов на ключевых этапах развития рудогенных систем в магматической и гидротермальной обстановках и создание тем самым количественных основ для разработки моделей сульфидного рудогенеза. Это обусловило постановку следующих задач:

1. Изучение закономерностей распределения  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Mn$  между сосуществующими фазами силикатных систем базитового состава в связи с физико-химическими условиями их кристаллизации.

2. Изучение физических свойств сульфидно-силикатных расплавов и поведения  $Ni$  при их кристаллизации.

3. Исследование поведения связанного в силикатах  $Ni$  в гидротермальных обстановках и выявление возможностей и условий реализации сульфидного рудогенеза на его основе.

4. Изучение закономерностей растворения и гидротермального переотложения ведущих сульфидных фаз и ассоциаций  $Cu-Ni$  руд и поведения  $Ni$ ,  $Cu$  и примесных элементов в этих условиях.

Основные положения. На основании полученного экспериментального материала и обобщения литературных данных, в работе выдвигаются и защищаются следующие положения:

1. В соответствии с количеством серы в исходных магматических расплавах выделяются силикатная и сульфидная ветви эндогенной геохимии никеля, отличающиеся проявлением различных

геохимических свойств никеля как химического элемента, совокупностью факторов, управляющих процессами его рассеяния и концентрирования при развитии данной геохимической системы, и набором потенциально возможных механизмов  $Cu - Ni$  рудогенеза на каждой ветви.

2. Поведение никеля в ходе дифференциации и кристаллизации недосыщенных серой базитовых магм определяется накоплением его в оливинах и в меньшей степени в пироксенах относительно расплава с коэффициентами в пределах 2-30. Резкое снижение содержания никеля в расплавах после кристаллизации уже первых небольших количеств оливина предопределяет падение никеленосности оливинов и дифференциатов в ходе кристаллизации; присутствие сульфидной фазы относительно стабилизирует никеленосность оливинов в ходе кристаллизации системы.

3. В процессах метаморфизма базит-гипербазитов силикатный никель характеризуется исключительно высокой устойчивостью связей в твердой фазе в широком диапазоне изменений параметров  $T$ ,  $P$  и химизма гидротермальной обстановки, в основном лишь перераспределяясь между новообразованными окисно-силикатными фазами. Перевод силикатного  $Ni$  в миграционноспособное состояние возможен в условиях низких  $P_{O_2}$ , восстанавливающих его до металла, и в присутствии серы, переводящей никель в сульфидную форму.

4.  $Cu - Ni$  рудогенез включает два геохимических уровня накопления  $Ni$ : концентрирование его в рудной фазе и концентрирование рудных фаз. Основополагающие процессы концентрирования никеля на обоих уровнях в рудных масштабах реализуются в основном в магматическую стадию и контролируются преимущественно внутренними факторами - коэффициентами распределения, составом системы и ее физико-химическими свойствами. В процессах постмагматического  $Cu - Ni$  рудогенеза и метаморфизма руд роль ведущих факторов, наряду с составом самой системы, приобретают также внешние параметры: температура, давление, химизм растворов и состав и структурно-тектонические особенности вмещающих пород.

5. В процессах гидротермально-метаморфической переработки  $Cu - Ni$  магматических руд изменения химического и фазового состава последних контролируются в основном закономерностями сов-

местной растворимости слагающих их фаз, проявляющимися в увеличении растворимости с повышением температуры и понижением давления, в подавлении легкорастворимым пирротином растворимости пентландита и халькопирита, и инконгруэнтным характером растворимости последних. При гидротермальном переотложении руд относительная способность элементов концентрироваться в переотложенных ассоциациях возрастает в рядах  $Mn - (Zn, Ni) - Co - Cu$  и  $Te - Se$ ; мобилизационные способности элементов руд в кюридной гидротермальной обстановке возрастают в последовательности  $Ni - Co - Cu - Zn - Mn$ ;  $Se - Te$ .

6. Геохимическими признаками отличия первично-магматических  $Cu - Ni$  руд от метаморфических могут служить относительная стабильность отношений элементов  $Ni/Co$ ,  $Cu/Ni$ ,  $Ni/S$ ,  $Se/Te$  в первых и широкий разброс их во вторых, а также высокая степень "очистки" сульфидов метаморфических руд от  $Mn$ . Указанные особенности обусловлены резкими различиями в условиях и механизмах становления руд и в природе факторов, управляющих связями элементов в соответствующих рудных системах.

Научная новизна. В результате проведенных исследований получен комплекс новых данных, количественно характеризующих важнейшие этапы геохимии никеля в эндогенных условиях и процессы сульфидного  $Cu - Ni$  рудогенеза на основе силикатных, сульфидно-силикатных и сульфидных систем в магматической и гидротермальной обстановках. Впервые изучены в широком диапазоне физико-химических параметров потенциальные возможности участия силикатного никеля в процессах  $Cu - Ni$  метаморфогенного рудообразования на основе различных механизмов и выявлены условия реализации последних. Получены первые данные по поверхностным свойствам сульфидно-силикатных и сульфидных расплавов, близких по составу к природным, и рассмотрены особенности их поведения в магматическом рудном процессе. Впервые изучены в широком диапазоне условий  $P$ ,  $T$  и химизма среды закономерности индивидуальной и совместной растворимости ведущих минералов  $Cu - Ni$  сульфидных руд - пирротина, пентландита и халькопирита и изучено влияние давления на растворимость сульфидов тяжелых металлов, на количественном уровне исследовано поведение  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Se$ ,  $Te$  в процессах метаморфизма и гидротермального переотложения  $Cu - Ni$  руд и установлены ряды их относительной мобилизацион-

ной способности и способности к переотложению; выявлены геохимические критерии отличия первично-магматических  $Cu-Ni$  руд от метаморфических. На основании анализа и обобщения полученного оригинального материала и литературных данных выдвинуты представления о силикатной и сульфидной ветвях геохимии никеля как естественных группах систем, отличающихся проявлениями различных его геохимических свойств, и разработана общая схема геохимического цикла  $Ni$  в эндогенной обстановке.

Практическая значимость. Полученные экспериментальные данные характеризуют на количественном уровне поведение  $Ni$ ,  $Cu$  и примесных элементов в рудогенных геохимических системах в зависимости от физико-химических условий в последних, что является необходимым условием для построения моделей  $Cu-Ni$  сульфидного рудогенеза и разработки на их основе рациональных методов поисков, разведки и переработки руд. В результате исследований уточнены условия и расширены возможности использования в прикладной геотермометрии температурных зависимостей распределения  $Ni$ ,  $Co$  и  $Mn$  между фазами базитовых систем. При изучении поведения главных рудогенных и примесных элементов сульфидных  $Cu-Ni$  руд в процессах их гидротермального переотложения выявлены геохимические критерии отличия первично-магматических руд от переотложенных; установленные ряды относительной миграционной способности элементов в сульфидной гидротермальной обстановке представляют интерес для теоретических и практических разработок в области гидро- и геохимических ореольных методов поисков. Полученные данные по смачивающей способности сульфидных расплавов и выявленные закономерности растворимости сульфидных фаз в гидротермальных условиях представляют интерес для пиро- и гидрометаллургии и в области синтеза кристаллов; на основе полученных данных защищено два авторских свидетельства по способам гидрометаллургической переработки никелевых руд.

Основа работы, апробация. Основу работы составляет фактический материал, полученный в процессе экспериментальных исследований в лаборатории экспериментальной минералогии и петрографии Геологического института Жильского филиала АН СССР в течение 1971-1984 гг. В общей сложности, в работе использованы результаты более 800 количественно охарактеризованных теми или иными аналитическими методами опытов, выполненных при тем-

пературах от 150 до 1500°C, давлениях от атмосферного и ниже до 1,5 кбар и выдержках от часовых до 80 дней; в качестве исходных в опытах использовали как синтетические, так и природные материалы.

Результаты исследований и отдельные положения диссертации докладывались на ряде совещаний и конференций в Кременчуге (1974), Ереване (1974), Новосибирске (1977), Свердловске (1977), Петрозаводске (1978), Киеве (1978, 1979, 1982), Иркутске (1980), Черноголовке (1981), в Москве на ежегодных семинарах экспериментаторов (1973-1984 гг.) и изложены в 40 публикациях.

Большую роль в выполнении данной работы на отдельных ее этапах сыграли сотрудничество и творческие контакты с Н.Л. Балабоным, А.А. Хангуровым, Ю.К. Миткиным, А.А. Предовским, В.Ф. Смолькиным (ИИ КФ АН СССР), В.Н. Макаровым (ИСИ МВССО РФ), Л.Н. Когарко, С.Д. Малининым (ГЕОХИ АН СССР), Н.В. Перцовым, В.Ю. Траскиным (ИГУ); автор считает приятным долгом выразить им глубокую признательность. Автор благодарит за полезные консультации при обсуждении отдельных вопросов, помощь в аналитической обработке материалов и поддержку в работе А.П. Белолипецкого, В.С. Докучаеву, М.И. Дубровского, С.В. Икорского, Ю.Н. Нерадовского, Н.А. Орлова, Л.И. Полежаеву, Ю.Д. Пушкарева, В.И. Скибу, Ю.Н. Яковлева (ИИ КФ АН СССР), Е.Б. Лебедева, А.М. Дорфмана, О.Л. Кускова, Б.Н. Рыженко, Э.Э. Сендерова, Н.Е. Учайейшвили (ГЕОХИ АН СССР), А.И. Альмухамедова, А.Я. Медведева (ГЕОХИ СО АН СССР), В.В. Дистлера (ИИТМ АН СССР), Г.Р. Колонина (ИИТГ СО АН СССР), Н.С. Горбачева, И.Я. Некрасова (ИЭМ АН СССР).

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам лаборатории экспериментальной минералогии ИИ КФ АН СССР Г.В. Петренко, А.Н. Савченко, Г.О. Саргсяну, А.И. Андреевой и Н.И. Машистойой, в многолетнем творческом и техническом сотрудничестве с которыми была выполнена данная работа.

Автор глубоко благодарен возглавлявшему лабораторию геохимии мантии ГЕОХИ АН СССР чл.-корр. АН СССР Н.И. Хитарову, всесторонняя поддержка и постоянное внимание которого неизменно сопровождали автора на протяжении всей его работы.

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Ее объем составляет 315 стр. машинописного текста, 65 иллюст-

раций, таблиц и списка литературы из 486 названий.

## Глава I. ОБЩЕГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ni И КОНЦЕПЦИИ СУЛЬФИДНОГО Cu - Ni РУДОГЕНЕЗА

В первой главе диссертации кратко рассмотрены на основе литературных данных общегеохимические свойства Ni, определяющие его распределение в ядре, мантии и земной коре; в обобщенной сжатой форме приведены имеющиеся представления о важнейших чертах геохимии Ni в процессах базальтоидного магматизма и метаморфизма базитовых комплексов, о формах нахождения Ni в изверженных породах, его изоморфных связях и т.д.

Отдельно рассматриваются наиболее полно разработанные к настоящему времени представления об источниках рудного вещества, условиях и механизмах формирования Cu - Ni сульфидных руд, составляющие содержание различных вариантов ликвационно-магматической, сульфуризационной и гидротермально-метаморфогенной концепций Cu - Ni рудогенеза.

Из приведенного материала вытекает целесообразность подхода к изучению проблемы геохимии Ni и сульфидного Cu - Ni рудогенеза на основе экспериментального исследования поведения Ni в условиях, отражающих магматический и гидротермальный этапы развития природных никеленосных систем с различным содержанием серы.

## Глава II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Многоплановость поставленных задач и широкий интервал экспериментальных условий, требуемых для их решения, предопределили разнообразие использовавшихся методов "сухого" и гидротермального эксперимента и аппаратного оформления исследований.

Опыт в безвольных системах по изучению распределения элементов между фазами силикатных систем проводили в токе аргона при температурах 1150-1400 модифицированным методом "платиновой петли"; в опытах, где требовались низкие значения  $P_{O_2}$  в системе, силикатная шихта в закрытых молибденовых тиглях помещалась в откачанные кварцевые ампулы, что обеспечивало окислительно-восстановительные условия, близкие к устанавливаемым буфером вюстит-железо. Опыты в сульфидно-силикатных и сульфидных рас-

плавах проводили в корундовых тиглях, помещавшихся в откачанные кварцевые ампулы; измерения поверхностных свойств расплавов проводили методом лежащей капли в атмосфере аргона. Температура измерялась и поддерживалась постоянной с помощью регулирующих потенциометров с точностью  $\pm 10^{\circ}$ , продолжительность опытов, в зависимости от решаемых задач, составляла от нескольких минут до 80 часов.

Опыты в гидротермальных условиях проводили в автоклавах объемом 50–170 см<sup>3</sup> методом "плавающего вкладыша" в титановых вкладышах, пассивировавшихся перед каждым опытом. При изучении условий восстановления силикатного никеля использовалась классическая двухампульная техника твердофазового буферирования  $P_{O_2}$  в системе; интервал условий  $P_{O_2}$  и  $P_{S_2}$  в остальных опытах оценен по фазовому составу конечных продуктов.

Растворимость изучалась методом потери веса шихты, помещавшейся в перфорированном титановом стаканчике под пробкой вкладыша. Опыты по перестроению в условиях температурного градиента проводили при вертикальном расположении автоклавов с применением "сквозных" вкладышей (заканчивавшихся пробкой также в нижней части), позволявших вести полный количественный отбор перестроенных продуктов; перепад температур внутри вкладыша составлял от 2 до 8<sup>o</sup> в опытах в температурном интервале 300–500<sup>o</sup>, при перепаде на корпусе автоклава в 30–35<sup>o</sup>. Продолжительность опытов составляла от получаса до 80 суток; опыты завершали закалкой автоклава в воде или, в отдельных случаях, медленным охлаждением.

Исходные препараты синтезировали из реактивов марки осч и чда различными методами — гелевым способом, сплавлением или многократным спеканием и переплавлением; чистота и однородность синтезированных продуктов контролировались рентгеном, минералграфически и микронзондовым методом. Природный материал (образцы пород или сульфидных руд) предварительно исследовался этими же методами и подвергался полному химическому анализу на главные и примесные элементы.

Конечные продукты опытов анализировались рентгеновскими, минералграфическими, микронзондовыми (микроанализатор MS-46 "Камера") и химическими (атомно-абсорбционным, полярографическим и весовым) методами.

### Глава III. ПОВЕДЕНИЕ Ni, Co, Mn ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕДОСЫЩЕННЫХ СЕРЫЙ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

На основе обширного полевого материала давно установлены важнейшие общие особенности геохимии Ni в базит-гипербазитах: накопление в ранних дифференциатах, вхождение, как правило, в магнезиальные силикаты, повышение содержаний с увеличением магнезиальности пород и фаз и т.д. Фиксируемые в породах особенности магматической геохимии Ni определяются прежде всего количественными закономерностями и факторами его концентрирования в кристаллизующихся фазах; систематические экспериментальные исследования в этом направлении ведутся в последнее десятилетие (Arndt, 1977; Hart, Davis, 1978; Takahashi, 1978 и др.).

В данной главе на основе полученных коэффициентов распределения Ni, Co и Mn между сосуществующими фазами в системах Fo-Di - Ab-An и Fo-Ab и анализа имеющихся данных рассматриваются количественные закономерности поведения указанных элементов в кристаллизующихся базитовых расплавах и их связь с физико-химическими параметрами последних.

Поведение Ni, Co, Mn в системах Fo-Di - Ab-An и Fo-Ab исследовалось в области равновесного сосуществования оливина, пироксена и жидкости в модельных составах на основе химизма дифференциатов Пильгуйярвинского никеленосного комплекса при температурах 1150-1400° в токе аргона и в условиях Fo<sub>2</sub> на уровне задаваемых буфером Fe-FeO, в диапазонах концентраций введенных примесей по 0,2-0,8% (вес.).

Распределение Ni между форстеритом и расплавом в изученных системах характеризуется значениями коэффициента распределения  $K_{Ni}^{Fo/liq}$  в пределах 7,7-27,4, возрастающими с понижением магнезиальности расплава параллельно с линейной зависимостью  $\ln K$  от обратной абсолютной температуры (рис. I).

В системе Fo - Ab значения  $K_{Ni}^{Fo/liq}$  наибольшие по абсолютной величине и температурная зависимость их круче, чем в других базитовых системах, что связано с повышенными содержаниями кремнезема и щелочи в расплавах указанной системы; характерна в этой связи близость результатов с имеющимися в ли-

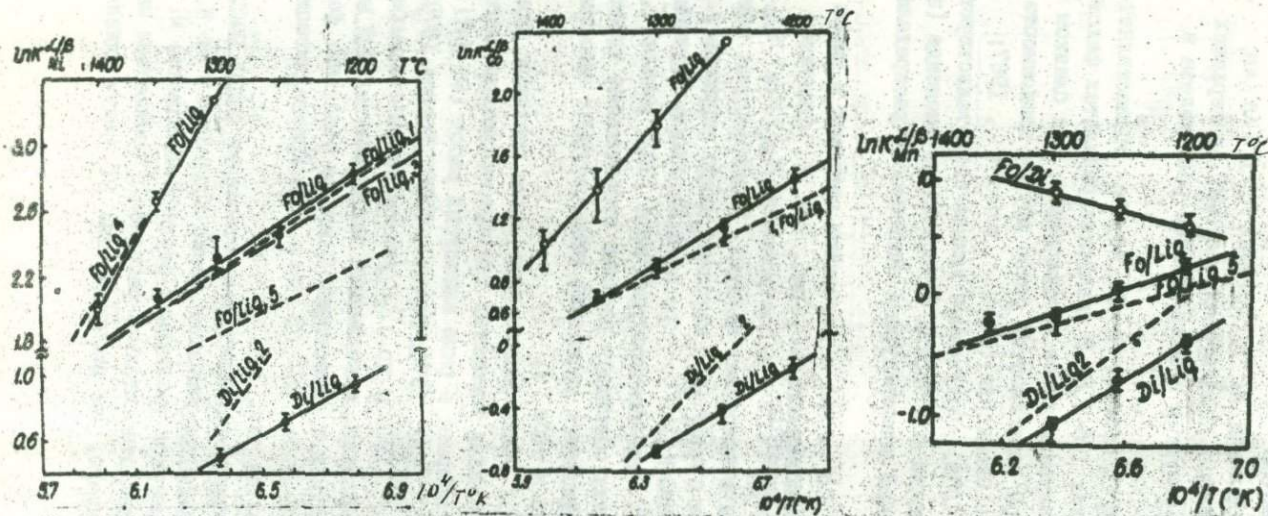


Рис. 1 - 3. Распределение Ni, Co и Mn между фазами силикатных систем в зависимости от температуры.  $\circ$ ,  $\bullet$  - Fo - AB, Fo - Di - AB - An, наши данные; пунктир: 1, 2 - Fo - An - SiO<sub>2</sub>, базальты (Leeman, Lindstrom, 1978); 3 - Fo - AB - An (Matt, Davis, 1978); 4 - Fo - K<sub>2</sub>O · 6SiO<sub>2</sub> (Juvine, Kushiro, 1976); 5 - кометиты (Arndt, 1977); 6 - Fo - An - SiO<sub>2</sub> (Watson, 1977).

температуре данными по системе  $Fo - K_2O \cdot 6SiO_2$ . Близость данных, характеризующих распределение  $Ni$  в системах  $Fo - Di - Ab - An$ ,  $Fo - An - SiO_2$  и природных базальтовых системах, содержащих до 16%  $FeO$ , свидетельствует о незначительной роли железа в этом распределении.

Распределение  $Di/liq$  в системе  $Fo - Di - Ab - An$  осуществляется с  $K_{Ni}^{Di/liq}$  в пределах 1,6-2,8. В гавайских базальтах фиксированы более низкие значения этого коэффициента, при близком характере температурной зависимости; более крутая зависимость получена для базальтов Олоксали (Nakli, Wright, 1967; Lindström, Weill, 1978). Полученные данные свидетельствуют о значительном обогащении форстерита относительно диопсида (в 5,5-6,5 раз), при слабой температурной зависимости распределения  $Fo/Di$ .

Поведение  $Co$  и  $Mn$  в изученных системах в целом близко по характеру к поведению  $Ni$  (рис. 2 и 3), отличаясь меньшими значениями  $K_{Me}^{crist/liq}$  в соотношениях  $K_{Ni} > K_{Co} > K_{Mn}$ , как это и фиксируется в природных базальтах. Температурная зависимость распределения  $crist/liq$  наиболее слабо выражена у  $Mn$ ; при этом значения  $K_{Mn}^{Di/liq}$  во всем интервале изученных температур, а  $K_{Mn}^{Fo/liq}$  при температурах выше  $1300^\circ$  меньше 1, т.е.  $Mn$  в этих условиях обогащает расплав относительно кристаллов. Полученные коэффициенты уравнений температурных зависимостей  $\ln K_{Me}^{crist/liq}$  приведены в табл. I.

Факторы поведения. Общие фазно-химические принципы, контролирующие поведение малых элементов при кристаллизации магматических расплавов, вскрыты в ряде известных работ (McIntire, 1963; Рыжиков, 1965, 1972, 1974; Вилле, 1970; Урцов, 1970, 1974; Matsui, Vanno, 1973 и др.). С учетом разработанных в этой области представлений, накопленный экспериментальный материал позволяет подойти к количественной оценке отдельных факторов, определяющих поведение  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Mn$  в ходе кристаллизации базитовых силикатных систем.

Важнейшая в петролого-геохимическом отношении связь распределения с магнезиальностью наиболее резко проявлена у  $Ni$  и выражается в закономерном увеличении степени накопления  $Ni$ ,

$Co$  и  $Mn$  в кристаллах относительно расплава с понижением магнезиальности последнего. При распределении  $Ni$  между оливином

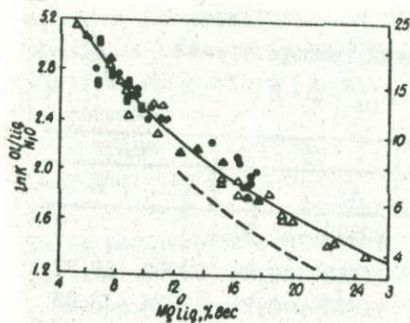


Рис. 4. Зависимость  $K_{Ni}^{Ol/Liq}$  от магниальности расплавов в базальтовых системах (пунктир-коматиты).

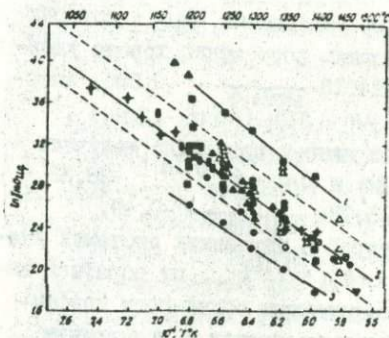


Рис. 5. Расчетные коэффициенты активности  $NiO$  в базальтовых расплавах в зависимости от температуры.

■, ⊕ - базальты и дациты, экспериментальные данные Campbell et al. (1979).

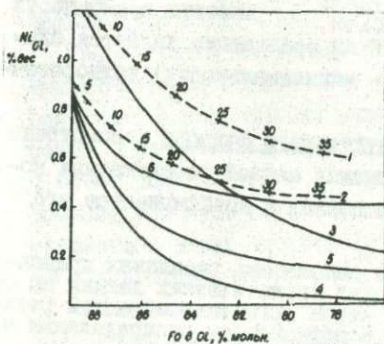


Рис. 6. Зависимость концентраций  $Ni_{Ol}$  от форстеритового компонента в оливинах, кристаллизующихся по схемам равновесной кристаллизации (1 - в силикатной, 2 - сульфидно-силикатной системах) и фракционной в силикатной системе (3) и сульфидно-силикатной: 4 - с полной отсадкой сульфида, 5 - с 50%-ной отсадкой и 6 - без отсадки сульфида.

Таблица I  
 Коэффициенты уравнений температурной  
 зависимости  $\ln K_{Me}^{\frac{L}{B}} = \frac{A}{T} + B$

Система	L/B	Ni		Co		Mn	
		A	B	A	B	A	B
Fo - Ab	Fo/liq	21250	-10,58	22528	-12,50		
Fo - Di - Ab - An	Fo/liq	10702	-4,50	12268	-6,88	92072	-59,73
	Di/liq	11058	-6,53	12641	-8,72	19374	-13,49
	Fo/Di	-	-	-	-	5419	4,361

и расплавом в базальтовых системах; содержания MgO в которых не превышают 20-25% (рис. 4), эта связь достаточно хорошо удовлетворяет уравнению  $K_{Ni}^{ol/liq} = 124,13 \cdot \frac{1}{MgO_{liq}} - 0,896$ , впервые полученному для системы Fo - An - SiO<sub>2</sub> (Hart, Davis, 1978); обобщение экспериментальных данных позволило получить аналогичные уравнения также для Co и Mn:  $K_{Co}^{ol/liq} = 28,33 \cdot \frac{1}{MgO_{liq}} + 0,14$  и  $K_{Mn}^{ol/liq} = 5,78 \cdot \frac{1}{MgO_{liq}} + 0,49$ .

Связь распределения с температурой в изученных системах имеет характер линейной зависимости  $\ln K_{Ni}^{cryst/liq}$  от обратной абсолютной температуры со знаком, отражающим общий рост коэффициентов активности NiO в силикатных расплавах с понижением температуры (рис. 5), и определяющим соответственно обогащение им кристаллов относительно расплава в этом же направлении\*. С температурными зависимостями  $K_{Ni,Co,Mn}^{ol,cr/liq}$  связаны возможности геотермометрии; условием успешной их реализации является близость химизма (в первую очередь - магnezильности) калибровочной и исследуемой систем.

Влияние наиболее общего - структурного фактора рассмотрено в работе на примерах четко выявляемых связей рассчитанных коэффициентов активности NiO в расплавах и коэффициентов его

\* Коэффициенты активности NiO в силикатных расплавах приближенно рассчитывались из доступных аналитических данных на основе соотношений, связывающих через уравнения обменной реакции коэффициенты активности с коэффициентом распределения и составом фаз.

распределения между оливином и расплавом с параметрами  $K_{Ni}$  и  $MeO/T$ , характеризующими степень полимеризации расплавов и пропорции немоستيковых оксидов в них; отражением этой связи является возрастание  $K_{Ni}^{crist/liq}$  с повышением кремнеземистости расплавов.

Полученные в системах Fo - Ab и Fo - Di - Ab - An данные подтверждают дискуссионный вывод о том, что общая концентрация Ni, Co и Mn в базитовых системах не отражается на характере их распределения в широком интервале концентраций, намного превышающих геологически реальные в магматических системах.

Изменения  $F_{O_2}$  в пределах значений, характерных, по расчетам, для большинства базитовых магм, не влияют на характер распределения изученных элементов, отражаясь при более низких его значениях лишь в понижении уровня их концентраций в силикатных фазах за счет вывода определенной их части в металлическую фазу.

Вопрос о влиянии общего давления остается в значительной мере открытым; исходя из теоретических предпосылок и ограниченно-го количества имеющихся экспериментальных данных, следует вывод, что повышение давления до 5-6 и, возможно, до 10-15 кбар (в пределах, не приводящих к существенным структурным перестройкам участвующих фаз), не должно существенно отражаться на принципиальных особенностях поведения изученных элементов.

Отношение Ni/Co в базальтовых системах исследовалось ранее Когарко (1973), вскрывшей его петролого-геохимическое значение в качестве индикатора первичности (мантийного происхождения) базальтоидных магм.

Рассмотрение известных в металлургии соотношений, связывающих активности элементов в жидком и металлическом твердом растворах в условиях их равновесия с восстанавливающей газовой фазой, при учете соответствующих упругостей диссоциации оксидов и ортосиликатов Ni и Co приводит к выводу, что в восстановительных условиях следует ожидать понижения отношения Ni/Co в силикатной части системы (и, соответственно, в кристаллизующихся в ней оливинах) за счет большего по сравнению с Co "выхода" Ni в металлическую фазу. Подтвержденное результатами прямой экспериментальной проверки на примере отношений Ni/Co в фазах систем Fo - Ab и Fo - Di - Ab - An, кристаллизовавшихся в ней-

тральные восстановительных условиях, это заключение выявляет возможность использования указанного отношения при обсуждении вероятных условий  $P_{O_2}$  в зонах магмообразования. В частности, согласно расчетам, выполненным на основе имеющихся экспериментальных данных по фазовым равновесиям в верхней мантии и коэффициентам распределения  $K_{Ni, Co}^{Ol, Fx, Me / liq}$ , отношение  $Ni/Co$  в мантийных расплавах укладывается в интервал 2,3-6 при отсутствии в зонах магмообразования самородной железистой фазы и падает до 0,8-1,1 (до 2-2,5 в оливинах) в резко восстановительных условиях. Соответствующий анализ полевых данных по различным базальтам (оливиновым, толеитовым, пикритовым и др.), рассматриваемых как результат выплавления из мантии, позволяет заключить, что генерирование базальтовых расплавов осуществлялось без участия свободной железистой фазы, т.е. в зонах магмообразования мантии величины  $P_{O_2}$  не опускались ниже задаваемых fugitivностью кислорода в буферной системе вкситит-железо.

#### Глава IV. ПОВЕДЕНИЕ Ni В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ НА ПОСТМАГМАТИЧЕСКОМ ЭТАПЕ

Геохимия силикатного Ni в постмагматическую стадию определяется главным образом взаимодействиями в системах "никельсо-держажий силикат - метаморфизирующий расторг" и характером его распределения между устойчивыми в них твердыми фазами и раствором; преимущественное накопление в твердой или жидкой фазах определяет мобильную или иммобильную форму его поведения в процессах постмагматических преобразований никельносных комплексов. Анализ полевых данных выявляет сложную картину поведения Ni, свидетельствуя о многочисленных проявлениях как иммобильного его поведения в процессах метаморфизма дунитов, перидотитов, гардбургитов, базальтов, так и обеднения им метаморфизованных зон базит-гипербазитов по сравнению с исходными.

Выяснению условий реализации в гидротермальной обстановке той или иной схемы поведения рассеянного в породообразующих силикатах никеля посвящена четвертая глава диссертации. Исследования велись в трех направлениях, отвечающих различной геохимической обстановке и различным механизмам взаимодействий в метаморфизирующихся силикатных системах: 1) возможность прямой мобилизации; 2) возможности восстановления до металла (с после-

дующим выщелачиванием; 3) процессы гидротермальной сульфуризации и мобилизации.

Возможность мобилизации силикатного Ni в отсутствие серы изучалась в обширной серии моделирующих экспериментов по гидротермальной обработке образцов свежих оливинитов, содержащих 0,39% NiO (равномерно рассеянном, по данным микросондовых анализов, в оливине состава  $F_{0.85}$ ), при содержаниях серы менее 0,01%.

Как показали результаты, во всем диапазоне исследованных "метаморфических" условий, включающих значительные вариации по температуре (250–600°), давлению (300–600 атм) и химизму растворов (хлоридные, карбонатные и др., с pH от I до IO), мобилизация Ni в водную фазу практически не имеет места (осуществляясь на уровне лишь следовых его концентраций в растворе). Анализы обнаруживают при этом достаточно высокие содержания магния и кремнезема в растворе, достигавшие в отдельных сериях до 0,2–1,2 г/л. Исходный оливин претерпевал при этом значительные изменения, выражавшиеся в увеличении объема и замещении оливина тальком, серпентином, монтмориллонитом, хлоритоподобными фазами в ассоциации с магнетитом и охватывающие до 50% и более исходного материала. Учет опубликованных экспериментальных данных, характеризующих взаимодействие Ni-содержащих базальтов с морской водой и кислотное выщелачивание окисно-силикатных никелевых руд при более низких параметрах (150–300°), дополнительно расширяет диапазон физико-химических условий, в пределах которых возможности механизма прямой мобилизации силикатного Ni резко ограничены и не могут привести, по-видимому, к сколь-нибудь значительным геохимическим следствиям.

Таким образом, экспериментальный материал свидетельствует о том, что в условиях взаимодействия Ni-содержащих силикатных систем с водными растворами в широком диапазоне параметров гидротермальной среды поведение Ni определяется исключительно сильной тенденцией к нахождению в твердой фазе системы, где он, не поддаваясь мобилизации, фиксируется в продуктах преобразования исходных силикатов. Указанная тенденция находит объяснение в структурно-энергетических особенностях иона  $Ni^{2+}$ , согласно которым переход его из октаэдрических позиций в силикатах в семерную (что является одним из условий его гидролиза)

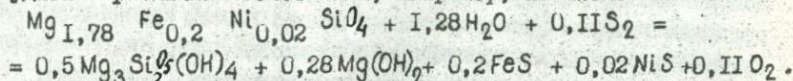
7861

характеризуется наивысшей среди переходных металлов энергией активации (0,426 ккал/моль), сочетаемой в то же время с наивысшей энергетической характеристикой тенденции занимать октаэдрические позиции.

Анализ полевого материала и результаты микронзондовых исследований подтверждают, что в процессах метаморфизма базит-гипербазитов, не содержащих сингенетической сульфидной вкрапленности (или при незначительной ее роли), Ni не выносятся, а перераспределяется между новообразованными окисно-силикатными фазами, благодаря чему валовая его концентрация по массиву сохраняется постоянной. Описанная картина поведения Ni установлена при изучении серпентинизированных элизитов и оливиновых габбро из Квебека, продуктов метаморфизма пренит-пумпелиитовой фации киннаванских базальтов, метаморфизованных печенских гипербазитов, гарцбургитов и дунитов на юге Сибири и в других районах.

Гидротермальная сульфуризация базит-гипербазитов и поведение Ni. Присутствие серы в метаморфизующейся системе отражается на ее конечном фазовом составе и решающим образом сказывается на поведении Ni в ней, "включая" механизмы проявления его халькофильных свойств.

Учет серы в реакциях разрушения никеленосных силикатов показывает возможность образования при этом, наряду с окислами и гидросиликатами, также пирита, пирротина, миллерита, хизлевудита в различных сочетаниях, например, по схеме



Приближенные расчеты на основе уравнения Вант-Гоффа констант равновесия ряда таких реакций (охватывающих широкий диапазон возможных схем сульфуризации) показали, что в интервалах значений температур 200–500°С,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  500–2000 бар и  $P_{\text{O}_2}$  от  $10^{-20}$  до  $10^{-50}$  атм равновесие подавляющего большинства рассмотренных реакций будет смещено вправо уже при величинах  $P_{\text{S}_2}$ , значительно меньших  $10^{-1}$  атм, т.е. реакции сульфуризации термодинамически возможны в достаточно широком диапазоне параметров обстановки, перекрывающем области имеющих оценок их вероятных значений в природных гидротермальных системах.

Процессы гидротермальной сульфуризации экспериментально мо-

делировались на примере сульфидирования свежих оливинитов путем гидротермальной обработки их в присутствии серы при 250-550° и 300-1200 атм в статических и градиентных по температуре условиях, при общем содержании серы в системе (введенной в шихту или в раствор) от 0,2 до 5%. Как показали результаты, в присутствии серы преобразования оливинита протекают значительно интенсивнее, чем в бессерной среде при тех же параметрах, в принципе характеризуюсь, однако, тем же набором фаз (серпентин, тальк, магнетит и др.). Образование сульфидов (пирита и пирротина) в виде пылевидной вкрапленности фиксируется начиная уже с 250°; сульфидные выделения укрупняются с повышением температуры и при 400-450° нередко встречаются в виде включений размером до 0,1-0,3 мм. Микроскопические исследования конечных продуктов показывают, что Ni в процессе сульфидирования концентрируется в сульфидной фазе - содержания Ni в образовавшемся пирротине достигают 1,3%, при содержаниях его в окружающих фазах на уровне сотых процента и исходном содержании NiO в оливине 0,39%. Таким образом, расчетные и экспериментальные данные приводят к выводу, что взаимодействие никеленосных базит-гипербазитов с серой в гидротермальных условиях, начиная уже с 250°, должно приводить к возникновению сульфидно-силикатной ассоциации, где концентрация Ni в сульфидной фазе значительно превышает исходную концентрацию его в породе. Отсутствие гематита и аваруита в конечных ассоциациях свидетельствует о нижних пределах  $P_{S_2}$  и  $P_{O_2}$  в процессах сульфуризации на уровне  $10^{-17}$  и  $10^{-38}$  атм соответственно.

В природе четкая картина концентрирования Ni в сульфидах (и низких содержаниях его в остаточных силикатах) при серпентинизации базит-ультрабазитов с привнесом серы установлена на Печенге, в массивах Верховнейской синклинали, в гипербазитах Вост. Саян, архейских дунитах Австралии и т.д.

Возможность мобилизации Ni в процессах гидротермальной сульфуризации рассмотрена на основе данных, полученных при сульфидировании оливинитов и никеленосных (0,17% NiO) магнетитов в растворах  $NH_4Cl$  в условиях температурного градиента.

В этих условиях, параллельно с образованием сульфидов, происходит их растворение, перенос и отложение в холодной зоне реактора; при повышении температуры до 400° преобладали бо-

лее 30% расчетного количества образующегося сульфида. Переотложенный из оливинитов сульфид содержал Ni в количестве 0,2-0,7%; в серии опытов с магнетитами концентрация Ni в переотложенном сульфиде составляла 0,1-0,3%.

Полученные результаты, таким образом, свидетельствуют о принципиальной возможности мобилизации силикатного Ni при метаморфизме базит-гипербазитов с привнесом серы. Механизм мобилизации включает: 1) гидротермальную сульфуризацию-разрушение силикатов и связывание Ni в образующихся сульфидах и 2) собственно мобилизацию-растворение сульфидов и вынос их компонентов (с последующим рассеиванием или накоплением в соответствующей обстановке). При отсутствии благоприятных условий для растворения и переноса (определяемых в первую очередь химизмом гидротермальных растворов и температурой), реализуется одна первая стадия-концентрирование Ni в метаморфических сульфидах, которые остаются в пределах самого массива, что не отражается на валовой концентрации Ni в нем; характерные картины метаморфогенного сульфидирования гипербазитов с последующим выносом Ni, фиксируемым по обеднению им сульфидированных зон, описаны в Прибайкалье (Грудинин, Летников, 1969). Гидротермальной сульфуризацией с последующим переотложением в рамках инфильтрационно-метасоматической модели описывается рудогенез в приложении к норильским рудам (Золотухин, 1979, 1985).

Условия восстановления силикатного Ni на постмагматическом этапе обсуждаются в работе в связи с проблемой его мобилизации в процессах "бессерного" метаморфизма, учитывая данные гидрOMETALLУРГИИ о легкой выщелачиваемости Ni после восстановительного обжига его силикатных руд и нередкие находки самородных Fe Ni фаз в зонах интенсивной серпентинизации гипербазитов.

Восстановление Ni из оливина, являющегося главным минералом-концентратором Ni среди породообразующих, основано на реакции  $Ni_2SiO_4 = 2Ni + SiO_2 + O_2$ , зависимости  $P_{O_2} - T$  для которой в области температур 900-1500° экспериментально хорошо изучены рядом авторов. Результаты наших опытов с чистым ортосиликатом Ni на качественном уровне подтвердили, что и при температурах 400-600° и  $P_{H_2O} = 1000$  атм равновесные  $P_{O_2}$  указанной реакции отвечают значениям по крайней мере более высоким, чем задаваемые буферной системой QFM. Анализ соотношений  $P_{O_2} - T$

зависимостей различных буферных систем и реакций серпентинизации оливина и восстановления Ni из его ортосиликата, с учетом идеальности оливиновых твердых растворов, приводит к выводу о принципиальной возможности восстановления Ni из оливинов при значениях  $P_{O_2}$ , близких или ненамного ниже задаваемых буферной ассоциацией GFM или системой графит-вода. Этот вывод был подтвержден в соответствующих сериях опытов при 260-600° и  $P_{H_2O} = 1000$  атм с синтетическими магнезиально-никелевыми оливинами; восстановленный Ni (фиксировавшийся по выявлению магнитных свойств, в аншлифах и на рентгенограммах) наблюдался обычно в виде пылевидной вкрапленности и иногда в виде включений размерами до 0,1-0,2 мм.

Процессы восстановления оливинов с выделением магнетита и Fe Ni фаз протекают при более низких  $P_{O_2}$ , величины которых в соответствующих равновесиях оказываются на 1-2 порядка ниже задаваемых буфером GFM, последовательно понижаясь с увеличением мольной доли железа в металлической фазе. Значительно меньшее количество находок чистого самородного Ni, образование которого возможно в относительно более "мягких", в общем, восстановительных условиях, может быть связано частично с особенностями форм его выделения и сложностью диагностики (пылевидная рассеянность малых количеств в сложных по составу "рыхлых" ассоциациях серпентиновых минералов) и также с большей устойчивостью Fe Ni фаз.

#### Основные схемы поведения силикатного Ni в гидротермальной обстановке

Рудная геохимия силикатного Ni на постмагматическом этапе определяется прежде всего принципиальной возможностью и условиями вовлечения жестко фиксированного в породообразующих силикатах никеля в гидротермальный метаморфический цикл и связанные с последним процессы сульфидного рудогенеза. В гидротермальных условиях могут реализоваться обе возможные схемы поведения никеля - иммобильная (накопление в твердых фазах системы) и мобильная (переход в миграционноспособное состояние). Анализ природного материала, результатов расчета и выполненных экспериментов позволяет следующим образом охарактеризовать условия реализации и геохимические особенности этих схем:

1. При взаимодействии Ni-содержащей силикатной системы с

гидротермальными растворами в условиях отсутствия серы и высоких или умеренных значений  $P_{O_2}$  (обеспечивающих двухвалентное состояние Ni в системе), поведение Ni определяется его исключительно сильной тенденцией концентрироваться в твердой фазе системы, где он распределяется между новообразованными силикатными и окисными фазами — реализуется схема иммобильного поведения никеля.

2. При метаморфизме силикатных систем в условиях отсутствия серы и значений  $P_{O_2}$ , близких к равновесным в системах кварц-фаялит-магнетит-вода, графит-вода ( $10^{-43}$ – $10^{-21}$  атм в интервале температур 250–600°) и ниже, силикатный Ni может восстанавливаться до металла (самородный Ni или Fe-Ni фаза), который сравнительно легко переходит в кислые и слабокислые гидротермальные растворы, т.е. реализуется схема мобильного поведения Ni.

3. При сульфидировании Ni-содержащих силикатов, которое в гидротермальных условиях может протекать при температурах от 250° и выше, Ni концентрируется в образующихся сульфидах. Последние легко растворяются и переносятся гидротермальными растворами, обеспечивая реализацию схемы мобильного поведения переходного в сульфиды никеля; количество сульфидной серы в системе определяет при этом соотношение мобильной (в сульфидах) и иммобильной (оставшейся в силикатах) форм Ni в системе.

4. Сульфидирование Ni-содержащих силикатных систем как процесс, приводящий лишь к образованию сульфидных фаз и концентрированию в них никеля, может осуществляться в значительно более широком диапазоне физико-химических условий, чем процессы мобилизации и перераспределения (концентрирования) образовавшихся сульфидов, для реализации которых требуются определенные параметры обстановки и химизма растворов.

5. Полученные данные подчеркивают роль  $P_{S_2}$  и  $P_{O_2}$  в процессах постмагматической геохимии силикатного Ni как важнейших факторов, определяющих как саму возможность перевода Ni в миграционноспособную форму, так и количественные соотношения "мобильной" и "иммобильной" форм в общем балансе никеля в эндогенной геохимической системе.

## Глава V. НАСЫЩЕННЫЕ СЕРОЙ МАГМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ПОВЕДЕНИЕ В НИХ Ni

Процессы Cu - Ni рудогенеза в сульфидно-силикатных магматических системах, определяющие один из узловых этапов эндогенной геохимии Ni, детально рассмотрены в известных работах Котульского (1946), Годлевского (1968), Золотухина (1971, 1985), Налдретта (1973, 1984), Лихачева (1975, 1983), Дистлера и др. (1977), Генкина и др. (1981). Опорный экспериментальный материал для обоснования соответствующих моделей представили полученные в последнее время данные по растворимости серы, распределению рудных элементов и фазовым отношениям в указанных системах. Последние остаются, однако, малоизученными в отношении факторов поведения сульфидных выделений в ходе эволюции рудной системы, изменений их размеров, проникающей способности и других особенностей, лишь в немногих работах качественно оцененных (Ольшанский, 1951, Лихачев, 1983). Изложению результатов исследований в этой области посвящена пятая глава диссертации, завершающаяся рассмотрением расчетной модели поведения Ni при кристаллизации силикатных и сульфидно-силикатных расплавов.

Смачивающие способности и межфазное натяжение сульфидно-силикатных расплавов определяют многие особенности поведения последних в магматической обстановке. Измеренные нами методом лежащей капли краевые углы смачивания  $\theta^\circ$  расплавами FeS и (Fe, Ni, Cu)S поверхностей кристаллических силикатов выявили значительно более высокие значения  $\theta^\circ$  (57-119 $^\circ$ , табл. 2) и, соответственно, более низкие смачивающие способности сульфидных расплавов по сравнению с силикатными, для которых значения краевых и контактных углов на кварце и оливине не превышают 34-49 $^\circ$  (Хитаров и др., 1979; Waff, Bulau, 1979). Смачиваемость пород сульфидным расплавом, согласно полученным данным, возрастает в ряду пироксенит-оливинит-филлиты (при полной несмачиваемости кварца).

Из высоких значений  $\theta^\circ$  следует, что сульфидные расплавы не снижают, либо снижают незначительно поверхностную энергию кристаллических силикатных фаз. Таким образом, при выплавлении сульфидной фазы практически исключается возможность ее существования в виде пленки вдоль межзеренных границ силикатов (реализуемая лишь в системах с низкими значениями межфазной энер-

Таблица 2.

Краевые углы сульфидных расплавов на различных поверхностях при 1250° С

Подложка	$\theta^\circ$	Подложка	$\theta^\circ$
Графит	135-150	Пироксенит	86-95
Алюид	87-107	Оливинит	71-83
Кварц	116-120	Филлит	46-68

гии границы твердая фаза-жидкость); полученные данные согласуются скорее с тенденцией к стягиванию расплава в капли на стыках силикатных зерен, что позволяет подойти к объяснению диспергированного (эмульсионного) состояния сульфидных выделений в магматических выплавках. Образование эмульсии при "сбросе" расплавом избытка сульфида на более поздних этапах возможно по механизму, аналогичному образованию взвесей при реакциях в разбавленных растворах.

Совместно с сотрудниками МГУ (Траскин и др., 1984) нами получены величины межфазной энергии границы раздела в расплавах габбро с пирротинном, составляющие 160-190 эрг/см<sup>2</sup> и не опускающиеся ниже 40-60 эрг/см<sup>2</sup> при добавках до 25% FeO; поверхностное натяжение пирротинового расплава составило 330 эрг/см<sup>2</sup>, согласуясь с имеющимися данными. Указанные значения характеризуют природные сульфидно-силикатные расплавы как ллофобные эмульсионные системы, исключая возможность самопроизвольного механического диспергирования (разукрупнения) сульфидных частиц в образовавшихся эмульсиях.

Поверхностными и вязкостными свойствами определяется подвижность сульфидных расплавов, с которой в рамках ликвидационно-магматической модели связывается, в частности, образование "отщепленных" жил и брекчиевидных руд на Печенгских и Норильских месторождениях. Оценка подвижности расплавов через скорости заполнения ими горизонтальных и наклонных трещин в оливинитах и филлитах на основе данных по смачивающей способности, поверхностному натяжению и вязкости расплавов выявила исключительно высокие значения этих скоростей (до десятков м/мин для трещин шириной 0,1-10 см и длиной 1-100 м), которые были подтверждены

результатами специальных опытов по взаимодействию сульфидных расплавов с образцами указанных пород (с образованием характерных "сетчатых" текстур). Подвижность базальтовой жидкости, по аналогичной оценке, меньше на 2-3 порядка, что связано с высокими значениями ее вязкости, перекрывающей эффект более высокой ее смачивающей способности.

Транспорт сульфидных частиц. Рассмотрение схемы процесса транспортировки сульфидов магматическим расплавом показывает, что достигающая камеры внедрения доля сульфидов  $F$  (от первоначального их количества) составляет  $F = I - \frac{U_C \cdot (I - HK)}{U_M}$ , где  $U_C$  - скорость гравитационной отсадки сульфидов,  $H$  - расстояние от питающего очага до камеры внедрения,  $K$  - отношение сечения питающего канала к объему тела и  $U_M$  - скорость подъема. По этому выражению, при ряде упрощающих допущений, оценены транспортирующие возможности базитовых расплавов при обоснованных имеющимися данными вероятных значениях их параметров (вязкость расплава 10-5000 пз, размеры сульфидов 0,001-1 см, скорости подъема 5-50 м/ч, глубина очага 70-100 км и т.д.). Результаты расчетов показывают, что расплав в процессе подъема потеряет не более 20-25% сульфидных частиц размером 0,1 см и порядка первых процентов - остальных фракций, при ощутимом увеличении сульфидоносности магматического тела с ростом сечения питающего канала, т.е. потери сульфидов непосредственно в ходе подъема должны быть, в общем, невелики.

Размеры сульфидных частиц, определяющие скорость их отсадки, изменяются в результате процессов коалесценции и изотермической перегонки; скорость укрупнения частиц, по данным из коллоидной химии и металлургии, пропорциональна понижению вязкости, межфазному натяжению системы, концентрации частиц и т.д. Количественный учет этих процессов в магматической системе затруднен из-за отсутствия прежде всего данных о первоначальном распределении в ней частиц по размерам. Ограниченные минимумом допущений оценочные расчеты эффективности изотермической перегонки приводят к выводу о маловероятности сохранения в магматическом расплаве "первоначальных" сульфидных частиц размером менее 0,001 см.

Результаты серии опытов с природными сульфидно-силикатными составами, кроме того, подтвердили возможность проявления в

рудогенных магматических системах известных в металлургии процессов флотации отликвировавших сульфидных капель, на что указывал ранее Котульский (1947). Флотация осуществляется за счет отделения газов, изначально присутствовавших в системе, или образующихся в ходе реакций, например, сульфидов с трехвалентным железом, как это установлено в металлургических системах. Указанный механизм укрупнения и "аномального" концентрирования сульфидных выделений, например, в висячем боку под кровлей, мог наиболее активно проявиться в условиях резкого падения давления (при подъеме и под воздействием тектонических факторов), приводящего к интенсивному газовыделению в магматической системе.

#### Поведение Ni в сульфидно-силикатных магматических системах.

Распределение Ni между фазами сульфидно-силикатных систем исследовали Clark, Naldrett (1972), Skinner, Peck (1973), Rajamani, Naldrett (1978), Некрасов, Горбачев (1979), Саргсян (1985) и др. Согласно результатам экспериментов с доказанным равновесием и полевым данным, в природных и близких к ним по составу системах распределение осуществляется в пользу сульфидного расплава с коэффициентом  $K_{Ni}^{Sul/liq}$  в пределах 230-460, увеличивающимся с понижением магнезиальности силикатного расплава; в равновесии сульфидного расплава с оливинами состава Fo<sub>85</sub> величина  $K_{Ni}^{Sul/liq}$  составляет 40-45. Указанные коэффициенты на основе баланса, учитывающего относительные количества участвующих в равновесии фаз, контролируют уровень содержания Ni в них при кристаллизации системы.

Особенности поведения Ni в обсуждаемых системах рассмотрены в работе на основе расчетов изменений никеленосности фаз в ходе кристаллизации магматического расплава по равновесной и фракционной схемам; принятые начальные содержания NiO<sub>0</sub>, MgO<sub>0</sub>, FeO<sub>0</sub> и S<sub>0</sub> вписываются в пикритобазальтовые составы, отвечающие Печенгским исходным расплавам. Исползовались экспериментальные данные по распределению Mg-Fe и зависимостям растворимости серы,  $K_{Ni}^{Ol/liq}$  и  $K_{Ni}^{Sul/liq}$  от MgO<sub>liq</sub>, полученные в системах базальт-пикритобазальтового состава.

В качестве "опорной" рассчитана модель поведения Ni при кристаллизации в отсутствие сульфидной фазы; требуемая для расчетов магнезиальность расплавов в равновесии с оливином расчи-

тивалась из соответствующих балансных уравнений. На основе полученных значений далее вычислялись содержания  $Ni_{Ol}$  по выражению  $Ni_{Ol} = \frac{K_{Ni}^{Ol/liq} \cdot Ni_{O_0} \cdot Mg_{O_{liq}}}{(1 - I, 897n) \cdot Mg_{O_{liq}} + I24, I3n}$ , где  $n$  — весо-

вая доля оливина; при расчете фракционной кристаллизации в качестве исходных принимались значения  $Ni_{O_{liq}}$  и  $Mg_{O_{liq}}$  из предыдущей ступени (с шагом в 1%). Важнейшей особенностью рассмотренной схемы является быстрое падение концентраций  $Ni$  в расплаве после начала кристаллизации — почти вдвое после выделения первых 10% оливина. Указанная особенность предопределяет хорошо известный низкий уровень никеленосности поздних железистых оливинов (рис. 6) и в целом поздних производных кристаллизационной дифференциации в природных базитах, хотя по мере развития кристаллизации сама по себе степень обогащенности никелем кристаллов относительно расплава значительно возрастает (отвечая возрастанию  $K_{Ni}^{Ol/liq}$  с понижением  $Mg_{O_{liq}}$ ).

В присутствии серы в количестве, превышающем ее растворимость в магматическом расплаве данного состава, ее избыток изначально находится в виде "сегрегированной" сульфидной фазы, с последующим обособлением новых "порций" при падении растворимости серы в связи с понижением магнезиальности расплава при кристаллизации, в соответствии с пересчитанным на сульфид железа уравнением растворимости  $S_{Sul} = 0,8576 - 0,0436 Mg_{O_{liq}}$ . Содержание  $Ni$  в силикатной фазе жидкой системы определяется выражением  $Ni_{O_{liq}} = \frac{Ni_{O_0}}{1 + f (K_{Ni}^{Sul/liq} - 1)}$ ; концентрации его в фазах в ходе кристаллизации оливина отвечают балансу

$$Ni_{liq} [f K_{Ni}^{Sul/liq} + n K_{Ni}^{Ol/liq} + (1 - n - f)] = Ni_0,$$

где  $f$  — доля участвующей в равновесии сульфидной фазы. На основе этих соотношений и полученных ранее для силикатной системы магнезиальностей фаз, рассчитана их никеленосность в ходе кристаллизации системы при исходном содержании в ней серы 0,27%.

Поведение  $Ni$  в рассмотренных условиях, согласно полученным результатам, характеризуется понижением, в целом, его содержания в оливинах по сравнению с силикатной системой, обусловленным большими величинами  $K_{Ni}^{Sul/liq}$ . В то же время, расчеты фракционирования при различной степени отсадки сульфидов показывают, что никеленосность оливинов в системе повышается по

мере увеличения количества сульфидной фазы, удерживающейся в виде взвеси в расплаве. Кривые зависимостей  $Ni_{O_1} - Fo_{O_1}$ , по мере развития кристаллизации, в связи с "буферизирующей" ролью участвующей в распределении сульфидной фазы, принимают при этом значительно более пологий характер, чем в силикатной системе (рис. 6), свидетельствуя о возможности реализации в определенных условиях обратных соотношений никеленосности оливинов в недосыщенной и насыщенной серой системах. В рассчитанной модели это происходит после фракционирования 26% оливина в присутствии  $\sim 0,5\%$  сульфидной фазы; при увеличении количества участвующей в равновесии "взвешенной" сульфидной фазы до  $0,7\%$  содержания  $Ni$  в оливинах к концу кристаллизации начинают повышаться, т.е. меняется знак зависимости  $Ni_{O_1} - Fo_{O_1}$ . Повышение содержаний  $Ni$  в более железистых оливинах поздних этапов кристаллизации установлено, в частности, в сульфидоносных горизонтах расслоенных трапзовых интрузий, в противоположность бессульфидным их горизонтам (Дистлер и др., 1977).

Понижению никеленосности оливинов при их кристаллизации в присутствии сульфидов придается особое значение в моделях кристаллизации коматиитовых систем (Naldrett, 1984; Naldrett et al., 1984), в которых указанная особенность рассматривается в качестве главного индикатора имевшего место сульфидно-силикатного равновесия и, соответственно, признака перспективности интрузий на сульфидное оруденение. О далеко неоднозначной информативности этого критерия свидетельствуют, однако, многочисленные данные по составу оливинов из массивов с сульфидной  $Si - Ni$  минерализацией и без нее в различных базит-гипербазитовых комплексах (Wager, Mitchell, 1951; Simpkin, Smith, 1970; Дистлер и др., 1977; Генкин и др., 1981; Яковлев и др., 1981). Фракционирование с неполной отсадкой сульфидной фазы определяет более сложный механизм формирования никеленосности оливинов, отражение которого, в конечном итоге, следует ожидать в виде пологого характера связи никеленосности с  $Fo$ -компонентом и относительной ее стабильности на поздних этапах по сравнению с "безрудными" оливинами.

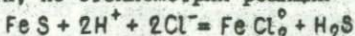
## Глава VI. ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ СУЛЬФИДНОГО Ni И Cu - Ni РУДОГЕНЕЗА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБСТАНОВКЕ

Постмагматический этап геохимии сульфидного Ni и Cu - Ni рудогенеза связан с процессами гидротермально-метаморфических преобразований Ni - содержащих сульфидных ассоциаций при метаморфизме сульфидоносных <sup>массивов</sup> и первично-магматических Cu - Ni руд. Явления метаморфизма сульфидов (протекающие на большинстве месторождений в основном на поздних стадиях регионального метаморфизма) выражаются в избирательной их перекристаллизации, образовании новых фаз и модификаций, метасоматических замещениях их магнетитом, хлоритом, актинолитом и т.д., существенно влияя на конечный вещественный состав, минералого-геохимический облик и технологические свойства Cu - Ni руд. Процессы мобилизации рудных компонентов из первичной сульфидной вкрапленности, их перенос и переотложение в виде новых сульфидных ассоциаций, по имеющимся данным, являются ведущими рудогенными механизмами при формировании эпигенетических Cu - Ni руд на некоторых месторождениях Канады, Зап. Австралии, в Карелии, Норильском и Печенгском районах. Количественную основу для интерпретации этих процессов и разработки соответствующих геохимических моделей представляют данные немногочисленных экспериментальных исследований взаимодействия Cu - Ni сульфидных ассоциаций с водными растворами. Отдельные аспекты таких взаимодействий изучались Лихачевым (1974, 1975) и Колониным и др. (1985). Наши исследования в этой области, результаты которых изложены в шестой главе диссертации, были направлены на выявление закономерностей индивидуальной и совместной растворимости ведущих фаз Cu - Ni сульфидных ассоциаций, их преобразований и переотложения и поведения элементов при этом в широком диапазоне P-T-условий и химизма среды. Объектами исследований служили синтетические сульфиды и образцы пирротин-пентландит-халькопиритовых сплошных руд из месторождений Кольского полуострова.

Растворимость ведущих фаз сульфидных Cu - Ni руд изучена в растворах HCl, NH<sub>4</sub>Cl, MgCl<sub>2</sub> и NaCl различных концентраций при температурах 200-500° и давлениях 300-1200 атм.

Растворимость пирротина в растворах HCl, увеличиваясь с повышением температуры, начиная с 250-300° сохраняется прак-

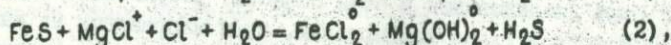
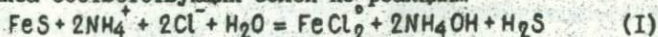
тически на постоянном уровне (14,5–15 г/кг при концентрации кислоты 0,346 м); линейный характер концентрационной зависимости, отвечающей соотношению  $m_{\text{FeS}}(\text{р-рен}) \approx 1/2 m_{\text{HCl}}(\text{нат})$ , показывает, что растворение FeS происходит до полного израсходования кислоты, по стехиометрии реакции



Константа реакции взаимодействия сульфида металла с соляной кислотой в конечном счете определяется из величин произведения активности MeS, констант устойчивости их хлоридных комплексов и константы полной диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$  в виде соотношения

$$K = \frac{L_{\text{MeS}} \cdot K_{\text{MeCl}_n}^{2-n}}{K_{\text{H}_2\text{S}}}$$
. Особенности температурных зависимостей этих величин – возрастание  $K_{\text{MeCl}_n}^{2-n}$  с температурой при понижении  $L_{\text{MeS}}$  и  $K_{\text{H}_2\text{S}}$  с более "крутым" понижением последней, – объясняют наблюдаемое резкое смещение вправо реакции в случае с FeS уже при температурах значительно ниже 400°. Давление в изученном интервале 300–1200 атм практически не влияет на растворимость FeS в солянокислых растворах.

Растворимость FeS в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{MgCl}_2$ , в отличие от растворимости в солянокислых растворах, возрастает с повышением температуры во всем изученном ее интервале. Растворение происходит за счет соляной кислоты, образующейся в результате гидролиза соответствующих солей по реакциям



равновесие которых не так сильно сдвинуто вправо, как в случае с соляной кислотой, что позволило оценить с помощью полученных данных концентрационные константы реакций  $K_1 = \frac{4S^4}{(m_{\text{NH}_4\text{Cl}} - 2S)^4}$  и  $K_2 = \frac{S^3}{(m_{\text{MgCl}_2} - S)^2}$  (рис. 7). Опыт при разных давлениях выявили важную особенность – обратную зависимость растворимости от давления; так, при 400° с повышением давления от 300 до 1200 атм в 1,86 м растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворимость падает почти вдвое. В связи с этим, рассчитанные из данных растворимости константы реакций были использованы для оценки величины объемного эффекта реакций, по уравнению  $\partial \ln K / \partial P = -\Delta \bar{V} / 2,303RT$ . Полученные величины, в противоположность большинству реакций растворения в электролитах, свидетельствуют о больших положительных объемных эффектах рассмотренных реакций, составляющих при 500 атм

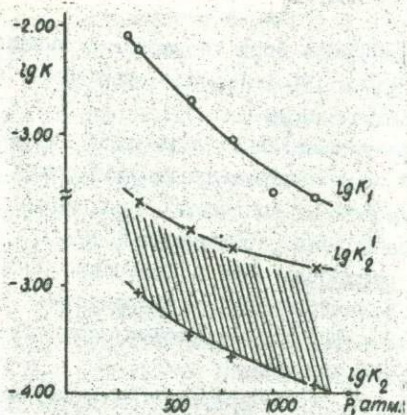


Рис. 7. Зависимость констант реакции растворения  $P_0$  в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $K_1$ ) и  $\text{MgCl}_2$  ( $K_2, K_2'$ ) от давления при  $T = 400^\circ$

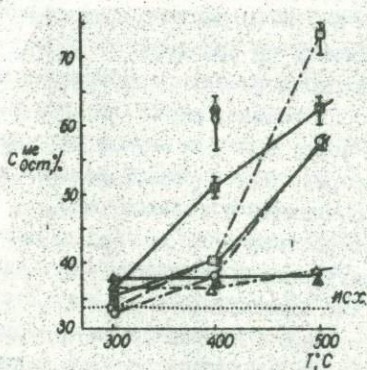


Рис. 8. Содержания Ni и Si (пунктир) в конечной твердой фазе при растворении  $P_n$  и  $C_{pt}$

▲ △ - растворы  $\text{HCl}$ ;  
 ■ □ -  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
 ● ○ -  $\text{MgCl}_2$ . Давление 800 атм.  
 ◆ ◇ -  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 300 атм.

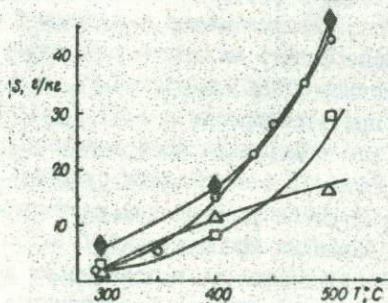


Рис. 9. Растворимость сульфидов в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1,87 м) в зависимости от температуры при  $P = 800$  атм.

○ -  $P_0$ , △ -  $P_n$ , □ -  $C_{pt}$ ;  
 ◆ - совместная растворимость.

соответственно 230 и 203 см<sup>3</sup>/моль (при допущении о выпадении Mg(OH)<sub>2</sub> в твердую фазу  $\Delta \bar{v} \approx 130$  см<sup>3</sup>/моль), что может быть объяснено скорее всего вкладом  $\bar{v}_{\text{H}_2\text{S}}$ .

Растворимость FeS в растворах NaCl значительно ниже (при 400° - в пределах I, I-3,3 г/кг в двумолярных растворах) и не проявляет ощутимой зависимости от давления, определяясь, по-видимому, лишь эффектом ионной силы, создаваемой NaCl.

Растворение P<sub>n</sub> и Cpt в растворах HCl в интервале 300-500° характеризуется близкими величинами их растворимости - в пределах 3-5 г/кг в 0, I м растворах), не проявляя значительной зависимости от температуры и давления.

В растворах NH<sub>4</sub>Cl и MgCl<sub>2</sub> растворимости P<sub>n</sub> и Cpt энергично возрастают с температурой, достигая величины порядка 15-30 г/кг при 500 и 800 атм в I, 87 м растворах, выдерживаясь в целом, однако, на более низком по сравнению с пирротином уровне. При близких значениях растворимости в растворах MgCl<sub>2</sub>, в хлоридноаммонийных растворах растворимость Cpt при высоких температурах значительно выше; как и в случае пирротина, растворимости P<sub>n</sub> и Cpt характеризуются обратной зависимостью от давления, более резко проявленной у халькопирита.

Важнейшей особенностью растворения P<sub>n</sub> и Cpt в изученных условиях является его инконгруэнтный характер. Изучение конечных продуктов показало, что аналогично тому, как это происходит в кислых сульфидных средах с пентландитом (Колония и др., 1981), растворение P<sub>n</sub> и Cpt в хлоридных растворах происходит с преимущественным переходом в раствор железа. Благодаря этому остаточный материал обогащается медью и никелем и в нем появляются богатые ими новые фазы - миллерит и богатый никелем пирротиновый твердый раствор (mss) в случае P<sub>n</sub> и борнит в случае Cpt; например, при растворении в I, 87 м растворе NH<sub>4</sub>Cl при 500° и 800 атм содержание Ni в конечной твердой фазе достигает 64,7% против 33,4 в исходном сульфиде (рис. 8). Степень обогащения возрастает с увеличением растворимости сульфида, отражаясь в повышении концентраций Ni и Cu в остаточной твердой фазе с ростом температуры и понижением давления; параллельно в остаточной сульфидной фазе закономерно возрастает отношение  $\Sigma \text{me}/\text{S}$ . Полученные с помощью балансных расчетов концентрации элементов в конечных растворах свидетельствуют о

более интенсивном переходе в раствор меди по сравнению с никелем, с усилением этой тенденции при возрастании температуры.

Выявленные особенности - преимущественный переход в раствор железа по сравнению с Ni и Cu и меди по сравнению с Ni - можно объяснить, по-видимому, последовательным уменьшением констант устойчивости соответствующих хлорокомплексов в ряду железо-медь-никель, чему имеются определенные свидетельства (Стечат, Вачис, 1976; Стечат et al, 1978; Колонин, Гаськова, 1984).

Совместная растворимость пирротина, пентландита и халькопирита. Совместное растворение пар  $P_0 + Cpt$ ,  $P_0 + P_n$  и  $P_0 + P_n + Cpt$  в растворе  $NH_4Cl$  характеризуется важной особенностью - их суммарная растворимость при  $400-500^\circ$  (в случае с пиритом - во всем интервале  $300-500^\circ$ ) практически совпадает с индивидуальной растворимостью более легко растворимого в этих условиях пирротина (рис.9). Именно этой закономерности подчиняется растворение сплошной Cu - Ni руды, представляющей собой ассоциацию  $P_0 + P_n + Cpt$  - общая ее растворимость при  $400-500^\circ$  превышает не более чем на 5-10% растворимость  $FeS$ , которая в этих условиях существенно выше растворимости  $P_n$  и  $Cpt$ . В то же время, при  $300^\circ$ , когда растворимости всех трех сульфидов близки между собой, общая растворимость ассоциации близка к сумме растворимостей слагающих ее фаз. Переход отдельных компонентов в раствор при совместном растворении подчиняется закономерностям, выявленным при индивидуальном растворении  $P_n$  и  $Cpt$ , но с еще более резко выраженным обогащением раствора железом относительно Ni и Cu.

Полученные данные подтверждают вскрытый недавно в качестве общей закономерности эффект, согласно которому при совместном растворении сульфидов тяжелых металлов растворимость наиболее растворимого из них практически не изменяется, подавляя при этом растворимость остальных менее растворимых сульфидов (Рафальский, 1982). Эффект объясняется действием одноименного иона и повышением pH раствора до значений, существенно превосходящих равновесные при индивидуальной растворимости, при определенном вкладе, по-видимому, кинетических факторов - скоростей комплексообразования, соотношения которых объясняют, например, понижение растворимости гринокита в присутствии сфа-

лерита (Самойлович, Клиентова, 1981)\*. Поскольку первично-магнетические  $Cu-Ni$  руды чаще всего сложены ассоциацией  $Po + Pn + Cpt$ , то очевидно, что изменения составов первичных руд и поведение их элементов на этапах регионального метаморфизма во многом должны были контролироваться указанными закономерностями совместной растворимости фаз.

Влияние давления на растворимость сульфидов. Выявленный в опытах факт отрицательного влияния давления на растворимость  $Po$ ,  $Pn$  и  $Cpt$  в растворах  $NH_4Cl$  и  $MgCl_2$ , подкрепленный имеющимися в литературе данными об аналогичной зависимости от давления растворимости галенита, вызвал вопрос о возможном общем характере этой особенности. Для расширения набора данных, было проверено влияние давления (в интервале 300–800 атм) на растворимости также пирита, сфалерита и молибденита в растворах  $NH_4Cl$ ,  $MgCl_2$  и  $HCl$  при  $400^\circ$ . Полученные результаты (рис. 10) показали, что растворимости указанных сульфидов в растворах  $NH_4Cl$  и  $MgCl_2$  подчиняются той же закономерности – понижаются с увеличением давления, с наиболее резким выражением этой тенденции у пирита (растворимость которого в растворе  $NH_4Cl$  в интервале 300–800 атм падает более чем вдвое). Имеющиеся данные, таким образом, позволяют предполагать, что отрицательное влияние давления на растворимость является общей закономерностью при растворении сульфидов тяжелых металлов в растворах гидролизующихся хлоридов. В основе закономерности, как показал анализ реакции растворения пирротина, лежит значительный положительный объемный эффект реакции растворения, который следует приписать скорее всего вкладу большого парциального мольного объема выделяющегося  $H_2S$ . В солянокислых растворах равновесие реакции растворения вследствие превосходства силы соляной кислоты над сероводородной настолько смещено вправо, что исходная кислота расходуется практически полностью независимо от давления, почему и влияние последнего на растворимость, как правило, не проявляется.

\* Относительная скорость растворения фаз, качественно установленная нами при гидротермальном травлении аншифов хлоридными растворами, понижается в ряду  $Po - Cpt - Pn - Mt$ , согласуясь с уровнями их растворимости.

Поведение Ni, Cu и примесных элементов в ходе гидротермальных преобразований сульфидных Cu-Ni ассоциаций рассмотрено в диссертации на основе экспериментальных данных, полученных при гидротермальной обработке ("на месте" и с переотложением) образцов массивных руд (ассоциации  $P_0 + P_n + Cpt$ ) из кольских месторождений и синтетических пирротинов хлоридными растворами при температурах 300–500°, давлении 800 атм и выдержках до 60–80 суток.

При гидротермальной обработке руд "на месте" для характеристики тенденции элемента переходить в раствор или обогащать остаточную сульфидную ассоциацию, использованы рассчитанные из аналитических данных по исходному и конечному составу образцов коэффициенты накопления в остаточной твердой фазе  $K_{ТВ}^{эл} = C_{кон}^{эл} / C_0^{эл}$ , связанные балансными зависимостями с общей растворимостью ассоциации, валовым коэффициентом разделения и отношением масс  $tv:j$  в условиях опыта. Как показали результаты опытов, с повышением температуры происходит резко выраженное обогащение остаточной руды никелем и кобальтом при обеднении ее медью и железом. Согласно вычисленным коэффициентам, по своей способности накапливаться в изученных условиях в остаточной сульфидной фазе рассматриваемые элементы располагаются в последовательности  $Ni > Co > Cu > (Zn, Mn)$ , при противоположных тенденциях температурной зависимости коэффициентов накопления у отдельных элементов – возрастания их с повышением температуры у Ni, Co и уменьшения – у Cu и Fe. Концентрации Ni, Cu и Fe в растворах, закономерно увеличиваясь с повышением температуры, подчиняются соотношениям  $Fe > Cu > Ni$ , в соответствии с установленными закономерностями растворимости сульфидных фаз – более высокая растворимость пирротина в сочетании с преимущественным переходом в раствор Fe из  $P_n$  и  $Cpt$  и существенно более значительный (особенно при высоких температурах) вынос в раствор Cu из  $Cpt$  по сравнению с выносом Ni из  $P_n$ .

Поведение элементов при гидротермальном переотложении руд рассмотрено на основе результатов обширной серии аналитически охарактеризованных на составы конечных фаз опытов с природными и синтетическими образцами, переотлагавшимися в растворах  $NH_4Cl$  и  $MgCl_2$  в условиях постоянного температурного градиента с количественным отбором переотложенного материала.

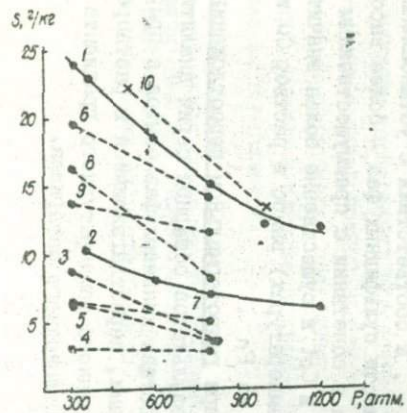


Рис. 10. Зависимость растворимости сульфидов тяжелых металлов в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{MgCl}_2$  от давления: 1,2- $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , 3,4- $\text{FeS}_2$ ; 5- $\text{MoS}_2(\text{NH}_4\text{Cl})$ ; 6,7- $\text{ZnS}$ ; 8- $\text{CuFeS}_2(\text{NH}_4\text{Cl})$ , 9- $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8(\text{NH}_4\text{Cl})$ , наши данные; 10- $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{Cl})$ , данные Гелетия (1977).

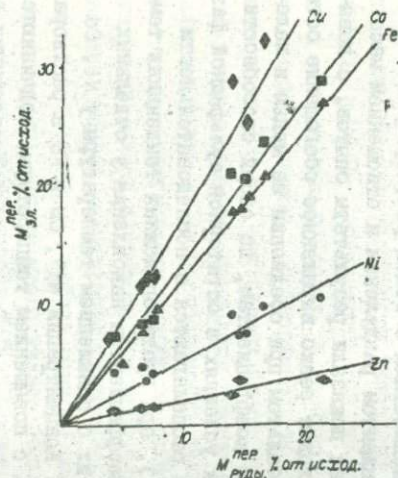


Рис. 11. Поведение элементов в воде перетотложения Ловноозерской  $\text{Cu-Ni}$  руды (раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $300^\circ\text{C}$ , 800 атм).

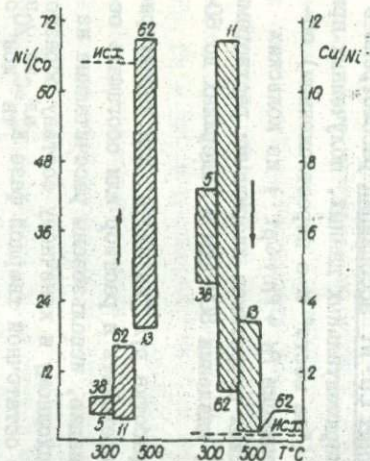


Рис. 12. Вариации отношений  $\text{Ni/Co}$  и  $\text{Cu/Ni}$  в продуктах перетотложения аллараченской  $\text{Cu-Ni}$  руды. В верхней и нижней частях колонок указано количество перетотленного материала в процентах от общей навески.

Выявленные особенности поведения Ni выражаются прежде всего в резком понижении уровня никеленосности кристаллизующихся в холодной зоне ассоциаций \* по сравнению с исходными; характеризующие эти изменения "коэффициенты перераспределения" (отношение концентраций элемента в перераспределенном и исходном материале  $K_{пер}^{эл} = C_{пер}^{эл} / C_0^{эл}$  при  $300^\circ$ , например, не превышают 0,05). Содержание Ni в перераспределенном материале увеличивается с возрастанием температуры и относительного количества перераспределенного вещества, в результате чего при  $400-500^\circ$  на самых поздних стадиях процесса, когда перераспределено более 50-60% исходного материала, достигается и даже перекрывается уровень исходных концентраций Ni ( $K_{пер}^{Ni} \geq 1$ ); аналогично (но с несколько более высоким уровнем значений  $K_{пер}$ ) ведет себя Co.

В отличие от Ni и Co, концентрации Cu и Fe в перераспределенных ассоциациях оказываются выше исходных их значений практически во всем интервале изученных условий. Возрастая с температурой,  $K_{пер}^{Cu}$  на ранних стадиях перераспределения (10-15%) при  $500^\circ$  достигают значений 4-4,5, что соответствует накоплению в перераспределенном на этих стадиях материале уже 70-80% исходного количества меди; в силу этого, при дальнейшем увеличении количества перераспределенного вещества происходит его постепенное "разбавление" в отношении Cu, проявляемое в закономерном понижении  $K_{пер}^{Cu}$ . Предпочтительные вынос и отложение Cu по сравнению с Ni, выявляемые по соответствующей минералогической зональности перераспределенных ассоциаций, отмечены в работах Лихачева (1974, 1975), положивших начало экспериментальным исследованиям в этой области.

Характерной особенностью перераспределенных ассоциаций является практически полная "очистка" их от Mn во всем интервале изученных условий (обеднение по сравнению с исходным на порядок и выше) и в меньшей степени - от Zn. Более сложно ведут себя Se и Te: при  $300-400^\circ$  происходит обеднение перераспределенных ассоциаций обоими элементами, более значительное для Te ( $K_{пер}^{Te}$  в

\* Твердые растворы m33 и 135, преимущественно слагающие перераспределенные ассоциации в высокотемпературных опытах с закалкой, при медленном охлаждении распадаются с выделением Pn и Crt, солидая фазовый состав конечных продуктов с природными ассоциациями.

пределах 0,01-0,2), которое сменяется при 500° обогащением ими, особенно теллуrom. Балансные расчеты свидетельствуют о том, что практически весь Se, переходящий в раствор в горячей зоне, связывается в твердых фазах в зоне кристаллизации, тогда как значительная часть (20-40%) Te удерживается в растворе, указывая на его более высокую "подвижность" в изученных условиях.

В целом, согласно выявленным закономерностям, относительные способности элементов к перераспределению в процессах перераспределения сульфидных Cu-Ni руд в хлоридных растворах увеличиваются в последовательности Mn-(Zn, Ni) - Co - Cu; положение железа в ряду твердо не фиксируется, оставаясь, однако, во всех случаях перед никелем (рис. II); указанная последовательность в равной мере выдерживается при перераспределении в аналогичных условиях синтетических широтитов, содержащих изоморфные примеси рассматриваемых элементов в количествах по 0,03-0,2% мас.

Различия в поведении элементов в процессах гидротермальной обработки "на месте" и перераспределения Cu-Ni руд приводят к закономерным изменениям их отношений (Ni/Co, Cu/Ni, Ni/S, Se/Te) в конечных ассоциациях по сравнению с исходными, в зависимости от температуры и "стадии" переработки. Наблюдается, в частности, четкое увеличение отношений Ni/Co, Ni/S и уменьшение Cu/Ni с возрастанием температуры (и также стадии перераспределения), связанное с наибольшим увеличением  $K_{ТВ}^{Ni}$  и  $K_{пер}^{Ni}$  при возрастании указанных параметров по сравнению с другими элементами. Чрезвычайно широкий диапазон вариации величин отношений элементов при изменении указанных параметров является одной из характерных особенностей химизма процессов гидротермальных преобразований Cu-Ni сульфидных ассоциаций.

Относительная подвижность элементов. Аналитический материал из опытов по гидротермальной обработке Cu-Ni руд, подкреплённый данными опытов с синтетическими широтитовыми твердыми растворами, дал возможность оценки на основе балансных расчетов относительной подвижности элементов руд по степени обогащения ими водной фазы относительно твердых фаз и системы в целом. Результаты показали, что во всех опытах подавляющая часть присутствующего в системе Mn (70-95%) переходит в раствор и удерживается в нем, не фиксируясь в кристаллических фазах; для Zn доля его "подвижной" формы в опытах колеблется в пределах 30-40%. Нахо-

дящаяся в растворе часть Ni, Co и Cu в общем их балансе не превышает первых процентов; рассчитанные коэффициенты их мобилизации  $K_{\text{моб}}^{\text{эл}} = C_{\text{р-р}}^{\text{эл}} / C_{\text{об}}^{\text{эл}}$  подчиняются последовательности  $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$  (табл. 3).

Таблица 3

Усредненные коэффициенты мобилизации элементов при гидротермальной обработке Cu-Ni руд

T <sup>°C</sup>	Коэффициент мобилизации, $C_{\text{р-р}}^{\text{эл}} / C_{\text{об}}^{\text{эл}}$			
	Cu	Co	Ni	Fe
300	0,49	0,23	0,17	0,11
400	0,54	0,18	0,13	0,14
500	0,76	0,20	0,1	0,63

Четко устанавливаются взаимоотношения Se и Te, характеризующиеся значительно более сильной тенденцией Te удерживаться в растворе. В целом, совокупность полученных данных указывает на последовательное уменьшение подвижности в рядах Mn-Zn-Cu-Co-Ni и Te-Se, при "плавающим" положении Fe; согласно параметрам опытов, выявленные ряды можно соотносить к рудной системе с миграцией элементов в хлоридных растворах с сульфид-ионом в качестве главного осадителя. Полученные соотношения подвижностей можно объяснить, повидимому, соответствующей последовательностью устойчивостей хлорокомплексов рассматриваемых элементов; анализ имеющихся в этой области данных (Колонин, Гаськова, 1984), в частности, свидетельствует о повышении устойчивости хлорокомплексов при низких температурах в ряду  $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Cu}^{+}$ , с установленными для высоких температур фрагментами ряда  $\text{Fe}^{2+} - \text{Cu}^{+}$  и  $\text{Ni}^{2+} - \text{Co}^{2+}$ .

Многочисленные полевые данные по различным гидротермально-метаморфическим рудным ассоциациям подтверждают справедливость выявленных соотношений, свидетельствуя о достаточно общем их характере. Так, отмечена значительная "дифференциальная" подвижность меди в месторождениях и рудопроявлениях Сибири (Годлевский, 1967; Смирнова, Альмухамедов, 1967; Додин, 1981); соотношения подвижности  $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$  выдерживались в процессах широтной минерализации в скарновых железорудных формациях на Урале (Полтавец, 1980). Обогащение никелем интенсивно мета -

морфизованных зон  $Cu - Ni$  руд, с появлением миллерита и хизлевудита, описано для кольских и австралийских месторождений (Макаров, 1974; Яковлев, Яковлева, 1974; McQueen, 1981). Более высокая по сравнению с  $Se$  подвижность  $Te$  в гидротермальных рудных системах, в частности, медно-никелевых и колчеданных, отмечена рядом исследователей (Юшко-Захарова, 1964; Коваленкер, 1977; Муталов, 1977).

Геохимические критерии отличия магматических и метаморфических  $Cu - Ni$  руд, вытекающие из принципиальных различий в механизмах и факторах, контролирурующих вещественный состав руд в магматических и гидротермально-метаморфических рудных системах, выражаются в резко различных уровнях величин коэффициентов вариаций отношений элементов ( $Ni/Co$ ,  $Cu/Ni$ ,  $Ni/S$ ,  $Se/Te$ ) в указанных типах руд.

Состав неизмененных первично-магматических руд отражает, очевидно, состав давшей им начало сульфидной жидкости в момент отделения. Сравнительно узкий диапазон вариаций в ходе этого процесса параметров магматического расплава, контролирующих состав отделившихся капель жидкости (его валовый состав, определяющий уровни величин  $K_{Me}^{Sul/liq}$ , соотношение масс сульфидов и силиката, температура) является, соответственно, предпосылкой относительной стабильности общего состава и, в первую очередь, отношений элементов в составе первично-магматических сульфидных выделений. В процессах гидротермально-метаморфических преобразований, элементы выносятся из руд (и переотлагаются) в различных соотношениях в сложной зависимости от варьирующих в течение процесса температуры, давления, химизма растворов, стадии переотложения. Это определяет широкие возможности вариаций отношений элементов в конечных продуктах динамичной по природе метаморфической системы, четко реализуемые, как подтверждают полученные данные, уже в достаточно узком диапазоне вариаций экспериментальных условий (рис. 12).

Обоснованный теоретическими предпосылками и экспериментальными данными критерий — выдержанность отношений элементов в магматических рудах и значительные их колебания в метаморфических — подтвержден данными статистической обработки аналитического материала по различным Печенгским рудам (табл. 4), которые по комплексу других независимых признаков достаточно уверенно

Таблица 4

Средние величины ( $\bar{x}$ ) и коэффициенты вариации ( $\bar{v}$ ) отношений рудных элементов в Печенгских рудах

Отношения	1		2		3		4		5
	$\bar{x}$	$\bar{v}$	$\bar{x}$	$\bar{v}$	$\bar{x}$	$\bar{v}$	$\bar{x}$	$\bar{v}$	
Ni/Co	46,02	17	117,7	25	38,4	100	74,8	62	
Ni/S	0,38	9	0,107	69	0,06	74	0,238	93	
Cu/Ni	0,37	22	0,42	108	2,27	143	1,63	286	
Se/Te	4500	52	7680	41	16400	68	119,4	57	

относятся к магматическим (1) или метаморфическим (2-4).

Дополнительным критерием, как следует из полученных экспериментальных данных, является высокая степень "стерильности" метаморфизованных и перестроенных сульфидных ассоциаций в отношении Mn.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Комплексы данных, полученных в настоящем исследовании, характеризует условия, механизмы и факторы процессов, лежащих в основе важнейших этапов накопления и рассеяния Ni и отвечающих, по существу, проявлению его лито-, халько- и сидерофильных свойств в эндогенной обстановке. Условия изначальной насыщенности или насыщенности серой и окислительно-восстановительный режим в изучавшихся системах создавали необходимые предпосылки для проявления того или иного из указанных свойств и определяли исходную форму нахождения Ni в системе - окисно-силикатную, сульфидную или металлическую. При нахождении его одновременно в двух или трех формах, их баланс определяется количествами и составом содержащих их фаз и характерны для данной системы коэффициентами распределения Ni между ними. Форма нахождения, во многом предопределяющая принципиальные особенности геохимической линии поведения элемента в ходе эволюции данной системы, является, таким образом естественным проявлением его лито-, халько- или сидерофильных свойств в ответ на обстановку в системе, т.е. то или иное из "указанных" свойств может проявиться лишь в системах, характеризующихся определенным составом и сочетанием параметров физико-химических условий.

(Продолжение)

Это положение было принято в качестве исходной предпосылки для обобщения данных и построения схемы геохимического цикла  $Ni$  в эндогенной обстановке. Использувавшийся методический подход заключался в выделении: 1) совокупностей геохимических систем, характеризующихся той или иной изначальной формой нахождения в них  $Ni$ ; 2) процессов, отвечающих важнейшим этапам их эволюции от магматической к гидротермальной стадиям и их предполагаемых условий и механизмов; 3) факторов, управляющих поведением  $Ni$  в этих процессах и 4) характеристики ведущих тенденций поведения  $Ni$  и преобладающей конечной формы его нахождения в системе.

Соответственно, в дополнение к результатам настоящей работы, был критически проанализирован и обобщен на основе указанного подхода значительный объем экспериментальных, теоретических и полевых данных, имеющих отношение к вопросам эндогенной геохимии  $Ni$ . Разработанная на этой основе схема представляет фактически первую в этой области попытку систематизации на уровне количественных закономерностей главных этапов и факторов геохимии  $Ni$  в эндогенных условиях в связи с проявлением его тех или иных геохимических свойств. Графическое изображение схемы, без указания параметров и количественных характеристик факторов и тенденций поведения  $Ni$ , содержащихся в табличном ее варианте, приведено на рис. 13.

В схеме выделены две ведущие линии (или ветви) поведения  $Ni$  в эндогенных системах в зависимости от изначального содержания серы и, соответственно, формы нахождения в них  $Ni$  - силикатная и сульфидная; ветвь, отвечающая проявлению самородной формы, в условиях коры и верхней мантии играет резко подчиненную роль. Указанные ветви отличаются проявлением различных геохимических свойств  $Ni$  как элемента, совокупностью факторов, управляющих процессами его рассеяния и накопления при развитии данных систем, и набором потенциально возможных механизмов рудогенеза на каждой ветви. В условиях силикатной ветви, отвечающей проявлению литофильных свойств  $Ni$ , преобладающей геохимической основой его "биографии" является прослеживаемая на всех этапах преимущественная связь его с магнием как "ведущим" его за собой элементом (изоморфизм и рассеяние в орто- и метасиликатах). На сульфидной ветви важнейшие черты геохимии



Ni в этом отношении определяет уже преимущественная связь с железом, "влекущим" Ni в сульфидный расплав и далее в кристаллизующиеся сульфиды. Вкратце, важнейшие этапы эндогенного цикла геохимии Ni представлены в схеме в следующем виде.

1. Образование базит-гипербазитовых магм рассматривается как результат фракционного плавления мантийного субстрата пиролитового или перидотитового состава в пределах верхней мантии в зоне пониженных скоростей на глубинах порядка 80-150 км. В условиях давлений на этих глубинах, состав выплавки с повышением степени плавления меняется от щелочных пикритов через пикриты до перидотитовых коматитов при 70-80% плавления, с сохранением оливина и ортопироксена в качестве ведущих ликвидусных фаз в ходе плавления. В качестве важнейшего момента в общей схеме никеленосного магматизма рассматривается более раннее выплавление недосыщенных серой маломagneзиальных магм как этап, предшествующий образованию сульфидсодержащих мезометаморфических магм; это определяется более значительным повышением  $T_{пл}$  сульфидов по сравнению с силикатами в условиях высоких давлений. Содержания серы в выплавках должны находиться скорее всего в пределах 0,01-0,1%, при значениях  $P_{02}$  не ниже задаваемых буфером Fe-FeO. Расчеты на основе валовых коэффициентов распределения Ni между образующимся расплавом и твердым остатком показывают, что во всех интервалах плавления и количественных соотношений ликвидусных фаз в остатке, содержание Ni в отделяющемся расплаве будет в 1,5 и более раз меньше исходного его содержания в мантийном субстрате. Таким образом, первые выплавки ведут к обогащению никелем рестита; валовое содержание Ni в последующих выплавках существенно возрастает по мере увеличения степени плавления. Относительно высокая скорость осуществляемого по тектонически ослабленным зонам подъема расплава (порядка метров/ч и более) накладывает определенные ограничения на возможности глубокой дифференциации в процессе подъема; более широкие возможности в этом отношении представляют процессы в промежуточных очагах и в камере внедрения.

2. В ходе кристаллизации базитовых расплавов на этой ветви Ni накапливается в кристаллах относительно расплава, в первую очередь в оливине, с коэффициентом в пределах 6-30, и в меньшей степени - в пироксенах (коэффициенты порядка 2-6);

распределение между оливином и пироксеном осуществляется в пользу оливина с коэффициентом в пределах 3-5. Ведущие тенденции в поведении Ni на этом этапе определяются зависимостями этих коэффициентов от параметров, описывающих магматическую систему в процессе ее кристаллизации. Это в первую очередь возрастание  $K_{Ni}^{crist/liq}$  с понижением температуры и магнезиальности расплавов и с повышением кремнекислотности и, соответственно, степени полимеризованности расплава. Общая концентрация

Ni в системе, давление (по крайней мере, в пределах, по-видимому, 5-6 кбар) и  $P_{O_2}$  на поведении Ni на этом этапе существенно не отражаются. При этом, в ходе кристаллизации с отделением оливина, вследствие высоких значений  $K_{Ni}^{ol/liq}$ , происходит резкое - в 1,5-2 раза - обеднение расплава никелем после выделения уже первых 10% оливина. В результате, несмотря на возрастание указанного коэффициента в ходе дальнейшей кристаллизации (в связи с увеличением кремнеземистости и падением магнезиальности расплава), оливины поздних фракций значительно менее никеленосны; этим же объясняется обеднение никелем поздних дифференциатов.

3. Схему поведения Ni на постмагматическом этапе эволюции силикатных систем после завершения их кристаллизации определяют процессы его перераспределения и мобилизации в ходе гидротермально-метаморфической переработки базит-гипербазитов. В условиях метаморфизма в отсутствие серы и при значениях  $P_{O_2}$ , обеспечивающих двухвалентное состояние Ni в системе, решающим фактором этого этапа является чрезвычайно высокая устойчивость его связей в твердой фазе, вследствие высокой энергии активации его перехода из октаэдрических позиций в силикатах в семерную координацию при гидролизе; Ni в этих условиях практически сохраняет иммобильность, лишь перераспределяясь между новообразованными окисно-силикатными фазами. Перевод в миграционноспособную форму на этом этапе становится возможен в условиях достаточно низких  $P_{O_2}$  ( $10^{-43}$ - $10^{-21}$  атм в интервале температур 250-600°), при которых силикатный Ni восстанавливается до относительно легко выщелачиваемой металлической фазы.

4. Появление наиболее эффективных концентраторов Ni - сульфидных фаз - в изначально недосыщенных серой базитовых системах возможно по двум механизмам. Первый - ликвационный, осно-

ванный на достижении насыщенного состояния и затем последовательного "сброса" избытка сульфида при изменении параметров магматической системы в ходе подъема или начавшейся кристаллизации, в соответствии с уменьшением растворимости серы при понижении температуры, магнезиальности и железистости и повышении кремнеземистости расплава. Высокие величины  $K_{Ni}^{Sul/liq}$  (в пределах 250–450) и  $K_{Ni}^{Sul/ol}$  (30–50) показывают, что при выделении сульфидов в магматической системе фактически реализуется первый уровень концентрирования рудного элемента в рудном процессе – концентрирование его в рудной фазе. Вместе с тем, простые расчеты приводят к выводу об относительно ограниченных возможностях рудогенеза по этому механизму в изначально недосыщенных серой системах, учитывая низкую растворимость сульфидов в расплаве и связанную с этим высокую степень их концентрирования, необходимую для образования рудных скоплений.

Второй механизм – сульфуризационный – связан с притоком серы в систему извне, что может в принципе реализоваться как в магматических условиях – с проявлением ликвации, так и на постмагматической стадии. Роль и значение магматической сульфуризации определяется требованием присутствия в разрезе доступных для взаимодействия серосодержащих толщ, например, гипсоносных. Сульфуризация на постмагматическом этапе может реализовываться по инфильтрационно-метасоматическому и гидротермально-метаморфическому механизмам при более низких температурах – 250–600°. В образующихся при этом специфических сульфидно-силикатных ассоциациях подавляющая часть Ni сконцентрирована в сульфидах; ввиду относительно легкой растворимости последних, эти процессы в конечном итоге создают необходимые условия для перевода части Ni в миграционноспособное состояние и последующего концентрирования.

5. Изначально насыщенные серой магматические расплавы – системы второй ветви – рассматриваются как результат прогрессирующего плавления сульфидсодержащего мантийного субстрата, когда концентрация сульфидов в зонах плавления повышается в результате удаления первых бессульфидных выплавов и при плавлении сульфидов превышает растворимость серы в образующемся расплаве. Нерастворившаяся, избыточная часть сульфидов при плавлении переходит в магматический расплав в виде дисперги-

рованных капель сегрегированного сульфида; в последующем возможно дополнительное, ликвационное отделение некоторой части растворенных сульфидов. В условиях эволюции таких сульфидно-силикатных систем реализуется собственно сульфидная ветвь эндогенной геохимии Ni. В основе схемы поведения Ni на этой ветви (как и в ликвационных системах силикатной) лежит способность к концентрированию в сульфидном расплаве относительно силикатного с коэффициентом в пределах 250–450 и далее к образованию при кристаллизации сульфидного расплава непрерывной серии твердых растворов с пирротином (mss), с уменьшением растворимости в последнем и выделением пентландита при понижении температуры. Уровень концентраций Ni в сульфидной фазе зависит от характерного для данной системы его коэффициента распределения между сульфидной и силикатной фазами и соотношений их масс в системе, понижаясь с увеличением доли сульфидной составляющей; в условиях значительного присутствия сульфидов, никеленосность оливинов при кристаллизации расплава с частичной отсадкой сульфида относительно стабилизируется, по сравнению с бессульфидными системами.

6. Возможности концентрирования самих сульфидов в ходе эволюции системы определяются сочетанием физико-химических и физико-механических ее параметров, включая такие элементы, как объем и морфология, химический состав и вязкость, скорости подъема и кристаллизации и т.д. В целом магматический этап эволюции изначально насыщенных серой магматических расплавов представляет наибольшие возможности для реализации обеих уровней концентрирования Ni – концентрирование его в сульфидах и концентрирование самих сульфидов, ведущие в результате к формированию значительных по масштабу рудных его скоплений.

7. Геохимия Ni на постмагматическом этапе сульфидной ветви связана главным образом с особенностями фазовых и химических преобразований Ni –содержащих сульфидных ассоциаций в процессах регионального метаморфизма сульфидоносных интрузив и Cu – Ni руд. Поведение сульфидного Ni в этих условиях контролируется прежде всего закономерностями индивидуальной и совместной растворимости Ni –содержащих сульфидов и распределения Ni между гидротермальным раствором и присутствующими сульфидами.

В частности, для наиболее распространенной никеленосной ассоциации пирротин-пентландит-халькопирит эти закономерности выражаются в росте растворимости с повышением температуры и понижением давления, в инконгруэнтном характере растворения пентландита, с накоплением Ni в остатке вплоть до образования новых, богатых никелем фаз; в подавлении легкорастворимым пирротином растворимости пентландита и халькопирита и в высоких (порядка сотен) значениях коэффициента разделения Ni между пирротином и гидротермальным раствором. В целом, отличительной чертой геохимии Ni в процессах гидротермально-метаморфической переработки сульфидов является его низкая миграционная способность; в ряду подвижности элементов Cu-Ni руд Ni располагается на последнем месте (последовательность  $Mn > Zn > Cu >$

$Co > Ni$ ), при существовании в растворах скорее всего в форме хлоридных комплексов. Эта особенность предопределяет его поведение и в процессах гидротермального переотложения сульфидов в значительном интервале  $P-T$  условий, где по способности накапливаться в переотложенных ассоциациях Ni занимает одно из последних мест среди отмеченных выше элементов Cu-Ni руд:

$Cu > Co > (Zn, Ni) > Mn$ . В целом, в основе схемы поведения сульфидного Ni в метаморфической обстановке лежит его тенденция к накоплению в метаморфизованных и остаточных ассоциациях при переработке сульфидов на месте или их переотложении.

#### СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. О возможности выноса никеля из оливинитов в гидротермальных условиях. Геохимия, 1974, № 8, с.1185-1192, соавторы Г.В.Петренко, А.А.Жангуров, Ю.К.Митюнин, А.А.Предовский.
2. О метаморфическом образовании жильных руд в туфогенно-осадочных породах. Геолог.журн., 1974, № 2, с.60-69, соавторы В.Н.Макаров, Ю.К.Митюнин, Г.В.Петренко.
3. Некоторые критерии отличия первично-магматических и метаморфогенных медно-никелевых руд. "Пробл. метаморф. рудообр.", тез. докл., Киев, 1974, с.30-31, соавторы В.Н.Макаров, Э.И.Макарова, Ю.К.Митюнин, Г.В.Петренко.
4. Экспериментальное исследование миграции кобальта в металавралит в гидротермальных условиях. Геохимия, 1975, № 8,

с. 1279-1282, соавторы В.И. Скиба, Х.Б. Авсарагов, В.Н. Макаров.

5. Об одной особенности поведения сульфидных стяжений в сульфидно-силикатных расплавах. ДАН СССР, 1977, 236, № 4, с. 957-960.

6. Поведение сульфидной и силикатной форм никеля в процессе метаморфизма основных-ультраосновных интрузивных тел и возможности формирования  $Cu - Ni$  месторождений. "Геол., тектон. режим и металлог. метаморф.". Тез. докл., 1977, ч. II, с. 124-125, соавторы В.Н. Макаров, Г.П. Петренко.

7. О восстановлении силикатного никеля в процессах метаморфизма. Геохимия, 1978, № 3, с. 422-425, соавторы Г.В. Петренко, В.Н. Макаров.

8. Экспериментальное изучение гидротермального переотложения медно-никелевых сульфидных руд. "X Всесоюз. совещ. по экспер. и техн. минер. и петр.", тез. докл. Киев, 1978, с. 10-11, соавторы Г.В. Петренко, Н.Л. Балабонин.

9. О сульфуризации оливинитов в гидротермальных условиях и мобилизации никеля. - В кн.: "Усл. образ. медно-никелевых руд". Апатиты, 1978, с. 73-85, соавторы Г.В. Петренко, Ю.К. Митюнин.

10. О поведении сульфидных выделений в сульфидно-силикатных расплавах (по экспериментальным данным). - В кн.: "Усл. образ. медно-никелевых руд", Апатиты, 1978, с. 63-73.

11. Некоторые особенности поведения компонентов сульфидных медно-никелевых руд в процессе гидротермального переотложения по экспериментальным данным. "Петрол. осн. формир.  $Cu - Ni$  м-ний и критер. их прогнозир." Тез. доклад., Петрозаводск, 1978, с. 109-111, соавторы Г.В. Петренко, Н.Л. Балабонин.

12. Экспериментальное исследование поведения элементов при гидротермальном переотложении медно-никелевых сульфидных руд. ДАН СССР, 1979, 245, № 2, с. 450-454, соавторы Г.В. Петренко, Н.Л. Балабонин.

13. Экспериментальное исследование принципиальной возможности и условий мобилизации силикатного никеля в метаморфическом гидротермальном рудогенезе. - В кн. "Осн. парам. прир. проц. видог. рудообр.", Новосибирск, 1979, т. I, с. 148-156, соавторы Г.В. Петренко, А.А. Предовский, В.Н. Макаров.

14. Методика изучения миграции элементов в твердом теле в гидротермальных условиях. - В кн. "Методы эксперим.исслед.гидротерм.равновесия", Новосибирск, 1979, с.142-147, соавтор В.И.Скиба.

15. О возможностях перехода силикатного никеля в подвижное состояние в процессах метаморфизма. Геолог.журн., 1979, № 1, с.38-47, соавторы В.Н.Макаров, Э.И.Макарова, Г.В.Петренко.

16. О поведении главных рудогенных и сопутствующих им элементов сульфидных медно-никелевых руд при гидротермальном перетолжении (по экспериментальным данным). Геохимия, 1980, № 6, с.798-808, соавторы Г.В.Петренко, Н.Л.Балабонин.

17. Экспериментальные исследования возможных механизмов образования эпигенетических медно-никелевых руд Кольского п-ва. "Эксперим. исслед. процессов минералообр. в гипогенных условиях". Апатиты, 1980, с.3-26, соавтор Г.В.Петренко.

18. Минералогические особенности перетолженных ассоциаций сульфидных медно-никелевых руд (по экспер.данным). "Эксперим. исслед. процессов минералообр. в гипогенных условиях", Апатиты, 1980, с.26-50, соавторы Н.Л.Балабонин, Г.В.Петренко, А.Ю.Бахчисарайцев, С.А.Реженова.

19. О моделях сульфидного рудогенеза в геохимии никеля. "Физико-химическое моделирование в геохимии и петрологии", Тез. докл., Иркутск, 1980, с.71-73.

20. Эксперим. исследование распределения Ni, Co и Mn между фазами модельных базальтовых систем. "Второй Всесоюзный симпозиум по эксперим. исслед. эндогенного рудообр." Черногловка, 1981, с.90-94, соавтор Г.О.Саргсян.

21. Критерии отличия магматических и метаморфических медно-никелевых руд. "Метаморф. рудообр. низкотемпературных фаций и ультраметаморфизма", М., Наука, 1981, с.278-285, соавторы В.Н.Макаров, Э.И.Макарова, Ю.К.Митинин, Г.В.Петренко.

22. Эксперим. исследование распределения Ni, Co и Mn между фазами в системах Fo - A6 и Fo - Di - A6 - An. ДАН СССР, 1982, 264, № 1, с.159-165, соавтор Саргсян Г.О.

23. О поведении Se и Te при гидротермальном перетолжении Cu-Ni сульфидной руды. Геохимия, 1982, № 5, с.685-690, соавторы Г.В.Петренко, Н.Л.Балабонин.

24. Об отношении Ni / Co в оливинах базальтовых систем.

ДАН СССР, 1982, 265, № 2, с.454-457.

25. Распределение Ni, Co и Mn между фазами в системах  $Mg_2SiO_4 - NaAlSi_3O_8$  и  $Mg_2SiO_4 - CaMgSi_2O_6 - NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_6$  (по эксперим. данным). Геохимия, 1982, № 7, с.971-984, соавтор Г.А.Саргсян.

26. Отношение Ni / Co базальтовых магм - индикатор окислительно-восстановительных равновесий мантии. Геохимия, 1982, 12, с.1744-1753, соавтор Л.Н.Когарко.

27. Эксперим. исследования взаимодействия сульфидных жидкостей с твердыми и расплавленными фазами. "Кинетика и динамика геохим.процессов", Киев, Наукова думка, 1983; с.87-88, соавторы Траскин В.Ю., Д.И.Сальников, Б.С.Коган.

28. Растворимость пирротина в хлоридных растворах при повышенных т-рах и давлениях. Геохимия, 1984, № 7, с.1029-1040, соавторы С.Д.Малинин, Г.В.Петренко.

29. Проявление эффекта Ребиндера в сульфидно-силикатных системах. ДАН Укр. ССР, 1984, № 8 Б, с. 34-38, соавторы Д.И.Сальников, В.Ю.Траскин, Н.В.Перцов.

30. О влиянии давления на растворимость сульфидов тяжелых металлов в р-рах при высоких т-рах. ДАН СССР, 1984, 296, № 1, с.235-238, соавторы С.Д.Малинин, Г.В.Петренко, Н.И.Хитаров.

31. О балансных расчетах при взаимодействиях в системе вода-порода. "Подземные воды и эволюция литосферы". Матер.конф. М., 1985, т.2, 255-257.

32. О никеленосности оливинов, кристаллизующихся в силикатных и сульфидно-силикатных системах. В кн. "Геол. и минер. Си-Ни м-ний Кольск.п-ва", Апатиты, 1986, соавторы Г.О.Саргсян, В.Ф.Смолькин.

33. Авторское свидетельство № 801356 от 1.1.1981 г., соавторы Г.В.Петренко, В.Н.Макаров, И.М.Качурина, Л.В.Зеленская.

34. Способ переработки бедных силикатных руд. Авторское свидетельство № 985099 от 1.VIII. 1982 г. Булл. изобр., 1982, № 48, соавторы В.Н.Макаров, А.Д.Куликов, Г.В.Петренко.

ИИ 03287  
Заказ 59

Тираж 100

Ротапринт ГЕОХИ АН СССР  
Подписано к печати 21.03.86  
Объем 2,0 уч.-изд.л.

1987