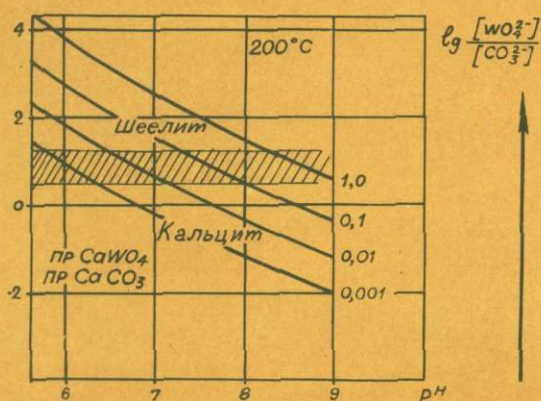




О. В. Брызгалин

ГЕОХИМИЯ ВОЛЬФРАМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ



Издательство · Наука ·



Академия наук СССР

Ордена Ленина институт геохимии
и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

О. В. Брызгалин

ГЕОХИМИЯ ВОЛЬФРАМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ

1962



Издательство
«Наука»
Москва
1976





Геохимия вольфрама в гидротермальном процессе.
Брызгалин О.В. Изд-во "Наука", 1976 г.

В книге обсуждаются вопросы об условиях и формах нахождения вольфрама в природных гидротермальных растворах при физико-химических параметрах, отвечающих условиям генезиса вольфрамовых месторождений, шеелитовых и вольфрамитовых. Рассматриваются также вопросы, касающиеся генетической связи вольфрамового оруденения с магматизмом, и вопрос об источнике рудного вещества в гидротермальном минералообразовании.

Илл. 5. Табл. 3. Библ. назв. 116.

Ответственный редактор
З.В. СТУДЕНИКОВА

Открытый без малого двести лет назад вольфрам является ныне одним из важнейших и ценнейших металлов, широко используемых не только в черной металлургии (производство высококачественных сталей и сплавов), но и в различных современных областях приборостроения. Потребности народного хозяйства в вольфраме и необходимость расширения его минерально-сырьевой базы вызывают постоянный и возрастающий интерес и внимание к нему со стороны как геологов-практиков, так и научно-исследовательских геологических организаций. Но если изучению геологических закономерностей формирования и размещения вольфрамовых месторождений посвящена обширнейшая литература, то с изучением геохимических аспектов поведения вольфрама в природных процессах, приводящих к его концентрации и к образованию промышленно-ценных объектов, положение обстоит несколько иначе. Опубликованный по этим вопросам материал не слишком многочислен и часто противоречив.

Первое обобщение имеющихся данных по геохимии вольфрама и молибдена — по широкому кругу вопросов, включающему поведение вольфрама в самых различных геологических объектах и процессах (изверженные осадочные породы, процессы собственно магматические, гидротермальные и осадочные и т.д.), — было проведено в 1971 г.

Значительную положительную роль в деле взаимного обмена информацией сыграли ставшие традиционными совещания по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР. Инициатива проведения этих совещаний (к настоящему времени проведены три — в 1965, 1968 и 1971 гг.) принадлежит профессору Ленинградского университета В.Ф. Барабанову и коллективу возглавляемой им кафедры. Многолетние исследования по геохимии вольфрама проводятся в ГЕОХИ АН СССР в лаборатории под руководством В.В. Щербины. Проявлением расширяющегося интереса к геохимии этого элемента является также ряд работ, опубликованных в последние годы исследователями Сибирского отделения АН СССР и Дальневосточного научного центра.

Хорошо известно, что образование промышленно-ценных концентраций вольфрама в природе обусловлено гидротермальными процессами, ведущими к формированию вольфрамовых (часто с комплексным и весьма ценным составом руд) месторождений различных генетических типов: скарновых, грейзеновых, кварцево-жильных и

др. Месторождения, связанные с пегматитами, россыпные и другие имеют явно подчиненное значение. В то же время именно здесь, в области изучения геохимических особенностей поведения вольфрама в гидротермальном процессе (т.е. главным образом проблема перенос — отложение рудного вещества), многие вопросы остаются нерешенными или весьма спорными. В известной степени это объясняется очень большой сложностью химии водных растворов вольфрама даже при стандартных параметрах (T, P). Чисто геолого-минералогические наблюдения, касающиеся вопросов стадийности, зональности оруденения, характеристики околорудных изменений пород, давая ценнейший фактический материал, не позволяют сделать окончательных и бесспорных выводов об условиях переноса вольфрама, формах его нахождения в гидротермальных растворах и факторах его концентрации.

В последние годы широкое развитие приобрело применение термодинамических методов при исследовании геохимических вопросов. Однако препятствием при применении этих методов для вольфрама является отсутствие или малая надежность необходимых исходных данных. Поэтому чисто термодинамическое решение большинства вопросов гидротермальной геохимии вольфрама сейчас так же невозможно, как невозможно в эксперименте полное воспроизведение всех условий, отвечающих реальному гидротермальному процессу. Очевидно, что только комплексный подход, базирующийся как на геолого-минералогических, так и на термодинамических и экспериментальных данных, в состоянии приблизить решение проблемы.

Данная работа не претендует на полноту охвата всех вопросов гидротермальной геохимии вольфрама. Здесь сделана попытка осветить современное состояние лишь некоторых наиболее важных и, вероятно, наиболее спорных из них, а именно, вопрос об условиях и формах переноса вольфрама в гидротермальных растворах и об источнике рудного вещества (вольфрама) и возможных условиях его мобилизации. Было сочтено возможным не предварять изложение этих вопросов геолого-минералогическим обзором вольфрамовых месторождений, так как этому посвящено достаточно много специальных работ.

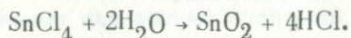
ВОЗМОЖНЫЕ ФОРМЫ ПЕРЕНОСА ВОЛЬФРАМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

ПЕРЕНОС ВОЛЬФРАМА В ВИДЕ ГАЛОИДНЫХ (ОКСИГАЛОИДНЫХ) СОЕДИНЕНИЙ

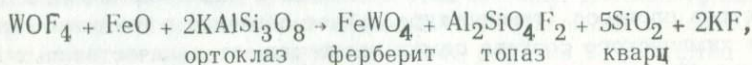
Конкретные химические формы нахождения вольфрама в гидротермальных растворах зависят как от внешних физико-химических параметров процесса (температура, общее давление в системе), так и от химического состава самих растворов, от количественных соотношений между теми компонентами, которые сопутствуют вольфраму в процессе его переноса. В свою очередь все эти факторы определяют также и такие характеристики раствора, как его pH, Eh, парциальные давления участвующих в процессе летучих компонентов и др. В отношении всех этих сведений о составе и свойствах гидротермальных рудопереносящих растворов наши современные знания далеко не полны и представления о формах переноса вольфрама, развиваемые различными исследователями, часто противоречивы, что, впрочем, относится не только к вольфраму. Недостаточная изученность многих вопросов геохимии вольфрама усугубляется очень большой сложностью химии водных растворов вольфрама даже в обычных, стандартных условиях. Все это приводит к тому, что во многом наши сегодняшние представления о формах переноса вольфрама носят предположительный, вероятностный характер. Кроме того, в различных геологических условиях при образовании руд разных генетических типов месторождений, отличающихся по своему вещественному составу, формы переноса вольфрама также могут быть различными. Подвижность равновесий в водных растворах должна приводить к изменению форм нахождения вольфрама в связи с изменениями условий во времени (понижение температуры растворов, понижение давления, дегазация, химическое взаимодействие рудоносных растворов с вмещающими породами и др.), а также к одновременному сосуществованию различных его растворенных форм, что будет определяться равновесиями соответствующих реакций. Поэтому под формой переноса рудного элемента понимается обычно наиболее вероятная и количественно преобладающая форма нахождения этого элемента в гидротермальном растворе в определенном и достаточно узком диапазоне изменений состава самих растворов и физико-химических условий.

Прежде чем перейти к обзору современных представлений по этому вопросу, следует коротко остановиться на исторически наибо-

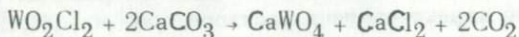
лее раннем, сформировавшемся еще в прошлом столетии взгляде на форму переноса тяжелых металлов, в том числе и вольфрама, в виде легколетучих галоидных или оксигалоидных соединений. Еще в 1849 г. Добре (Daubree, 1849) получил искусственный касситерит при высокотемпературном гидролизе четыреххлористого олова:



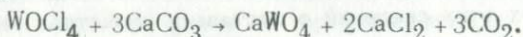
Идея о переносе олова, вольфрама и некоторых других тяжелых металлов в виде их галогенидов или оксигалогенидов длительное время была весьма популярной. Основными ее обоснованиями являлись, с одной стороны, очень низкие температуры кипения многих из этих соединений, т.е. их высокая летучесть, а с другой — довольно обычный парагенезис минералов олова, вольфрама с минералами фтора, наводящий на естественную мысль об их связи и в процессах переноса. Так, В.В. Щербина (1956) полагал, что образование высокотемпературных вольфраматов в ассоциации с топазом может происходить по реакции



а образование шеелитоносных скарнов в известняках по реакциям

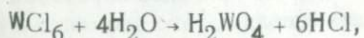


или



Действительно, галоидные и оксигалоидные соединения характеризуются очень низкими температурами кипения (или возгонки). Так, WF_6 имеет $T_{\text{пл}} = 2,3^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 17^\circ\text{C}$. Менее летуч гексахлорид вольфрама ($T_{\text{пл}} = 275^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 346^\circ$). Однако общее свойство галогенидов вольфрама (так же как и молибдена) — их отношение к воде: они очень быстро и легко гидролизуются и начальными продуктами их гидролиза являются оксигалогениды WOF_4 или WO_2F_2 (Г — галоген, F или Cl). Оксигалогениды в свою очередь также легко подвергаются дальнейшему гидролизу, конечным же продуктом гидролиза является вольфрамовая кислота $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot aq$. Известны также и галогениды (оксигалогениды) вольфрама, находящегося в низших степенях окисления. И для них, помимо различных реакций диспропорционирования, также характерны очень высокая гидролизуемость и окисляемость в водных растворах. Таким образом, все эти соединения в водных растворах, особенно при нагревании, совершенно неустойчивы, а гидролиз их в присутствии солей щелочных металлов должен завершаться образованием легкорастворимых щелочных вольфраматов.

Поскольку равновесие реакций гидролиза, например



уже в стандартных условиях практически нацело сдвинуто вправо, в условиях высоких температур можно было бы ожидать заметного образо-

вания галогенидов или галогенидов вольфрама лишь при таких больших избытках соответствующих минеральных кислот (HF, HCl), которые представляются совершенно невероятными для реальных геологических условий. Наконец, низкие значения температур кипения некоторых галогенидов вольфрама, которые послужили отправной точкой гипотезы, относятся к атмосферному давлению, и они должны быть значительно выше при давлениях, соответствующих природным процессам минералообразования.

Термодинамическое обсуждение вопроса о возможной роли летучих галогенидных соединений ряда металлов, в том числе вольфрама, в геологических процессах было проведено К. Краускопфом (1960). Общий его вывод таков: перенос вольфрама в форме галогенидных соединений возможен лишь при недостижимых для рудных флюидов давлениях HCl или Cl₂, и летучесть вольфрама определяется летучестью его оксидов или гидрооксидов почти во всей области давлений HCl. Достаточно подробная критика галогенидной гипотезы переноса вольфрама имеется также в работе В.В. Барабанова (1961). Чрезвычайно легкая гидролизуемость галогенидных соединений вольфрама позволила автору сравнить их отношение к воде с отношением пороха к огню. Еще раз термодинамическая оценка правомерности галогенидной гипотезы переноса вольфрама была проведена Г.Ф. Ивановой (1966). Расчеты, проведенные ею для реакций взаимодействия хлоридов и оксихлоридов (WCl₆, WOCl₄ и WO₂Cl₂), а также гексафторида (WF₆) вольфрама с водой и с водными растворами кремнезема и щелочей для интервала температур 25–500°C и давлений 1–1000 атм в основном подтверждают приведенные выше выводы. Установлено возрастание сдвига равновесия (в сторону образования WO₃ или H₂WO₄) во всем температурном интервале для хлоридных соединений вольфрама. Наряду с этим отмечено также некоторое возрастание устойчивости оксихлоридов вольфрама по мере замещения хлора на кислород, т.е. в ряду WCl₆–WOCl₄–WO₂Cl₂, которое, однако, не делает эти соединения более вероятными формами переноса вольфрама в связи с очень высокими абсолютными значениями констант гидролиза. Присутствие в водном растворе щелочей или щелочных силикатов практически полностью лишает галогенидную гипотезу какой-либо доли вероятности.

И все же необходимо отметить, что для реакции гексафторида вольфрама с водой константа равновесия реакции, судя по расчету, мало изменяется с температурой. Поскольку логично предположить, что в ряду оксифторидов WF₆–WOF₄–WO₂F₂ также возрастает относительная устойчивость менее фтористых членов ряда к гидролизу, как это установлено для ряда оксихлоридов, нельзя все же полностью исключить возможность того, что устойчивость оксифторидов (прежде всего WO₂F₂) может и возрасть, хотя и незначительно, с повышением температуры. Но отсутствие необходимых исходных данных для оксифторидов не позволило провести соответствующих расчетов. Тем более ничего определенного сейчас нельзя сказать о возможной устойчивости низших (по степени окисления) галогенидов вольфрама.

Нами предпринималась попытка экспериментально установить возможные различия в летучести вольфрама в надкритических хлоридных и фторидных растворах. В связи с высокой агрессивностью таких растворов и резким изменением их pH в процессе опыта (нейтрализация) представительные количественные данные получены не были. Было установлено, однако, что в конденсате паровой фазы различных фторидных растворов ($H_2WO_4 + KHF_2$ или 0,03 М раствор $K_2WO_2F_4$ при $T = 500^\circ C$ и $P = 600$ атм), отобранной при проведении опытов в "двуствольном" автоклаве (Брызгалин, 1965), частично футерованном платиновыми вкладышами, содержится до 0,02–0,04 г/л W. В аналогичных же опытах, проведенных с чистой водой или хлоридным раствором ($KCl + HCl$), W обнаруживался только в виде следов в эфирной вытяжке. Значительно большую летучесть проявлял молибден, который устанавливался в конденсате не только фторидных растворов, но и чистой воды, и хлоридного раствора (0,2–0,6 г/л Mo). Различная летучесть W и Mo в хлоридных или фторидных растворах, возможно, является одной из причин, обуславливающих образование месторождений того или иного состава, — фторидные растворы оказываются активными переносчиками и вольфрама, и молибдена, хлоридные же, надкритические, — только молибдена или почти только его. Конечно, предположение о геохимической связи постамагматических процессов вольфрама преимущественно с фтором, а молибдена — с хлором нуждается в подтверждениях как экспериментального, так и геологического характера.

В целом же галоидная гипотеза переноса вольфрама применительно к собственно гидротермальному процессу, к жидким водным растворам, в которых присутствие щелочных элементов и растворенных форм кремнезема несомненно, представляется сейчас несостоятельной. Предположительно существование оксифторидов вольфрама могло бы иметь место лишь в очень высокотемпературных кислых газовых растворах, но само существование и роль пневматолитового процесса в минералообразовании рядом исследователей сейчас вообще ставится под сомнение. И хотя в литературе время от времени вновь упоминаются галогениды или оксигалогениды вольфрама как предполагаемые формы его переноса, возрождение галоидной гипотезы невозможно без новых, ясных и веских обоснований.

В столь же малой степени вероятно и объяснение переноса вольфрама летучестью его оксидов и гидрооксидов. Известно, что при очень высоких температурах, порядка $1000^\circ C$ и выше, трехокисел WO_3 может в заметной степени переноситься чистым водяным паром. Эти "транспортные" реакции происходят за счет образования при указанных высоких температурах летучего гидрооксида вольфрама по схеме



Образование таких гидрооксидов подтверждено масс-спектрометрическими исследованиями (Glemser, Wendlands, 1958). В другой публикации (Glemser, Haeseler, 1962) указывалось, что в этих усло-

виях образуются летучие соединения W^{4+} , разлагающиеся при более низких температурах. Однако геохимическое значение таких форм "переноса" вольфрама весьма сомнительно как потому, что собственно гидротермальному процессу отвечают гораздо более низкие температуры (во всяком случае не выше $600^{\circ}C$), при которых летучесть гидроокислов вольфрама не проявляется, так и просто потому, что гидротермальные растворы неизбежно содержат в своем составе целый ряд компонентов, соединения которых с вольфрамом во многих случаях характеризуются несоизмеримо более высокой способностью к растворению и переносу в растворе.

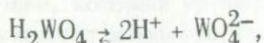
ДАННЫЕ ПО СИСТЕМЕ WO_3-H_2O В ГЕОХИМИЧЕСКОМ АСПЕКТЕ

Основой для дальнейшего обсуждения вопроса о формах переноса вольфрама в гидротермальных условиях должно явиться рассмотрение простейшей системы $WO_3 - H_2O$ сначала в стандартных условиях, а затем, по возможности, в условиях таких температур и давлений, которые, согласно современным термобарометрическим исследованиям, наиболее характерны и типичны для процессов эндогенного вольфрамового рудообразования. Конечно, изучение такой простой системы вследствие пренебрежения сложным химическим составом реальных гидротермальных растворов не может дать непосредственно прямого ответа на вопрос о формах нахождения вольфрама в природных гидротермальных растворах. Лишь на основе этих знаний возможно последующее построение моделей поведения вольфрама в более сложных и в более близких к геологической реальности системах.

Однако кажущаяся простой система $H_2O - WO_3$ даже в стандартных условиях изучена далеко не исчерпывающе. До сих пор мы не располагаем достоверными данными даже по такому вопросу, как общая растворимость вольфрамовой кислоты ($WO_3 \cdot H_2O$) в воде (т.е. сумма всех ионных и молекулярных растворенных форм ее). Большинство источников просто характеризуют вольфрамовую кислоту (желтый моногидрат $WO_3 \cdot H_2O$) как "практически нерастворимую" в воде. Трудности получения четких результатов здесь определяются, видимо, прежде всего неоднозначностью характеристик твердой фазы в зависимости от способа получения и степени очистки препарата, от степени его дисперсности, от возможного частичного (поверхностного) восстановления $WO_3 \rightarrow W_2O_5$ и т.д. Видимо, этими же причинами объясняется и отсутствие сколько-нибудь надежных данных по определению произведения растворимости $PR H_2WO_4$ - характеристики, в принципе приложимой к этому соединению вследствие его очень низкой растворимости. Определение $PR H_2WO_4$ было проведено в работе Л.Б. Резника и П.Н. Коваленко (1964), однако попытка использования этих данных для расчета значения $PR H_2WO_4$ при более высоких температурах (Иванова, Ходаковский, 1968) привела к результатам, явно не согласующимся

с принятыми ныне значениями констант диссоциации вольфрамовой кислоты (Брызгалин, 1972). Поэтому в более поздней работе Г.Ф. Ивановой и И.Л. Ходаковского (1972) также констатируется, что сейчас мы не располагаем достоверными данными ни по общей растворимости H_2WO_4 в воде, ни по значениям произведения растворимости ее, йи, наконец, термодинамическими данными по $H_2WO_4_{крст}$, которые могли бы лечь в основу хотя бы ориентировочных расчетов этих характеристик термодинамическим методом.

Более ясным представляется вопрос о константах диссоциации вольфрамовой кислоты, хотя и здесь между данными разных авторов имеются существенные расхождения. Так, в работе Шварценбаха и Мейера (Schwarzenbach, Meier, 1958) приводится "одноэтапная" схема диссоциации:

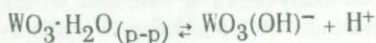


что означает равенство значений первой и второй констант диссоциации

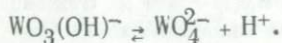
$$\left(K_I = \frac{[H][HWO_4^-]}{[H_2WO_4]} \text{ и } K_{II} = \frac{[H][WO_4^{2-}]}{[HWO_4^-]} \right),$$

так что $pK_I = pK_{II} = 4,05$. По этим данным существование аниона HWO_4^- , таким образом, вовсе исключается. Вообще же отсутствие кислых солей вольфрамовой кислоты свидетельствует, видимо, в пользу незначительной разницы в величине I и II констант. Однако такая "одноэтапная" схема диссоциации H_2WO_4 не подтверждается в ряде работ последнего времени, где получены достаточно близкие, хорошо согласующиеся между собой данные. Судя по этим работам (Яцимирский, Прик, 1964; Яцимирский, Романов, 1965; Назаренко, Полуэктов, 1969), наиболее вероятны значения $pK_I = 1,9-2,2$; $pK_{II} = 3,5-3,7$. Эти значения сейчас можно считать, видимо, достаточно близкими к истинным.

Заметим, что кристаллическая "вольфрамовая кислота" в действительности является гидратом. Она не содержит отдельных молекул H_2WO_4 , и все протоны здесь связаны в молекулах воды. Поэтому процесс диссоциации точнее описывать как



и



Ионные формы $WO_3(OH)^-$ и WO_4^{2-} в водном растворе гидратированы, однако в дальнейшем мы сохраняем для них традиционное написание HWO_4^- и WO_4^{2-} .

Общий характер зависимости растворимости H_2WO_4 от pH в стандартных условиях в связи с образованием различных ионных форм в основном ясен, хотя и здесь есть ряд сложностей. С повы-

шением pH раствора растворимость резко возрастает. В щелочных и нейтральных водных растворах вольфрам как кислотообразующий элемент находится в растворе исключительно в форме комплексных оксоанионов – тетраэдрических (видимо, дважды гидратированных при стандартной температуре) оксоанионов WO_4^{2-} . Понятно, что лишено смысла определение растворимости вольфрама в растворах, pH которых выше, чем pH насыщенного (при данной температуре) раствора соответствующего (по катиону) нормального вольфрамата. В таком растворе будет происходить дальнейшее растворение твердой фазы (H_2WO_4) с понижением pH раствора вплоть до исчезновения твердой фазы или достижения pH насыщенного раствора вольфрамата. Растворы нормальных щелочных вольфраматов способны к дальнейшему растворению твердой фазы H_2WO_4 с образованием различных полианионных форм (растворение H_2WO_4 в горячих концентрированных растворах щелочных вольфраматов является одним из простейших способов получения полисоединений вольфрама), что сопровождается не только дальнейшим понижением pH раствора, но и изменением состава твердой фазы. В этом сложном процессе желтая вольфрамовая кислота (моногидрат H_2WO_4) постепенно переходит в смесь белого дигидрата с так называемыми кислыми вольфраматами неизученного состава (предположительно тривольфрамат). Таким образом, вольфрамат-анион WO_4^{2-} , видимо, вообще не может быть равновесен с избыточной твердой фазой постоянного состава $WO_3 \cdot H_2O$.

В области низких и умеренно низких значений pH раствора необходимо считаться с возможностью образования различных полимерных (полианионных) форм растворенного вольфрама. Эти формы не могут быть получены прямым растворением H_2WO_4 в некомплексобразующих кислотах (H_2WO_4 практически нерастворима в минеральных кислотах, за исключением HF). Полианионные формы образуются при осторожном и постепенном подкислении щелочных растворов вольфраматов. В области очень низких значений pH раствора растворимость вольфрама определяется образованием катионных форм, где группировка WO_2^{2+} выступает в качестве основания, но эта область значений pH не представляет интереса для геохимии.

Введение ряда ограничений, вытекающих из геологических данных, во многом упрощает систему $WO_3 - H_2O$. Эти ограничения касаются, во-первых, общего диапазона изменения pH гидротермальных растворов и, во-вторых, вероятного общего содержания растворенного вольфрама в рудоносных растворах. Сейчас является почти общепризнанным, что pH природных гидротермальных растворов не должен слишком отличаться от нейтральных значений (при каждой данной температуре), скорее всего, не более чем на 2 ед. pH в ту или другую сторону. Относительно же вопроса об общей концентрации рудного элемента вольфрама в рудоносном растворе есть основания полагать, что верхним пределом концентрации является величина, близкая к 10^{-4} мол/л ($\sim 0,02$ г/л W). С учетом этих ограничений

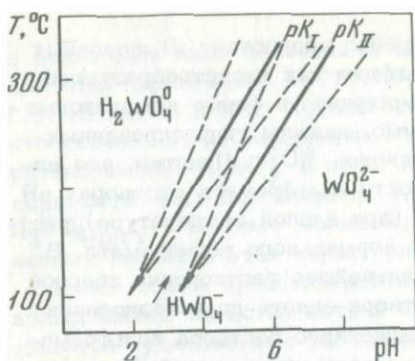


Рис. 1. Поля преобладания различных мономерных растворенных форм вольфрама в зависимости от T и pH

Сплошные линии — по Ивановой и Ходаковскому (1968); пунктирные — возможные отклонения при ошибке расчета ± 1 ед. pK

снимаются все осложнения системы, связанные с неравновесностью WO_4^{2-} -иона в щелочной области с твердой H_2WO_4 . Явно не имеют геохимического значения катионные растворенные формы вольфрама, существующие лишь в очень кислых средах, геологически нереальных. И, наконец, в первом приближении оказывается возможным пренебречь существованием полианионных форм вольфрама в растворе в связи с общим низким содержанием его в растворе.

В принятых условиях (близнейтральные среды и низкие концентрации растворенного вольфрама) теперь можно рассчитать относительные количественные соотношения в растворе между различными растворенными мономерными формами вольфрама ($H_2WO_4^0$, HWO_4^- и WO_4^{2-}) из констант диссоциации вольфрамовой кислоты. Если же константы диссоциации ее известны или могут быть рассчитаны для температур более высоких, то те же относительные количественные соотношения мономерных форм могут быть вычислены и для этих более высоких температур. Такая оценка была проделана в работе Г.Ф. Ивановой и И.Л. Ходаковского (1968); их графики для $T=25$ и $300^\circ C$ приведены на рис. 1. На основании полученных данных авторами этой работы был сделан вывод о том, что роль аниона WO_4^{2-} в процессах переноса вольфрама чрезвычайно ограничена. Перенос его в гидротермальных условиях осуществляется главным образом в форме растворенной недиссоциированной $H_2WO_4^0$ при некотором участии также иона гидровольфрамата HWO_4^- . Вывод этот применительно к реальным природным процессам представляется нам сейчас недостаточно обоснованным не только в связи с несовместимостью вычисленных авторами указанной работы значений констант диссоциации H_2WO_4 и ее произведениями растворимости (Брызгалин, 1972). Это может быть объяснено (Иванова, Ходаковский, 1972) неправильностью расчета величины произведения растворимости H_2WO_4 , а не констант ее диссоциации, и не только в связи с неизбежной погрешностью вычислений, но и в силу ряда других причин.

Поскольку во многих случаях геохимикам приходится сталкиваться с проблемой отсутствия нужных для расчетов термодинамических характеристик различных веществ, в том числе ионных и молекулярных растворенных форм, это вызывает попытки нахождения некоторых общих эмпирических соотношений, которые позволяли бы оценить

изменение некоторых физико-химических характеристик веществ с температурой (или давлением) при наличии минимального количества данных. Метод расчета, предложенный И.Л. Ходаковским и использованный в работе (Иванова, Ходаковский, 1968) для расчета констант диссоциации вольфрамовой кислоты при температурах до 350°C, основан на ряде допущений (а именно, обнаруженная И.Л. Ходаковским эмпирическая корреляционная зависимость между величинами парциальных молярных теплоемкостей растворенных частиц от их энтропии при стандартной температуре $\bar{C}_{p,298}^0 = a - dz - 2/3 \bar{S}_{298}^0$

где a и d - постоянные, z - модуль величины заряда образующихся при растворении частиц; а также так называемое правило Питцера, согласно которому величины $\Delta S_{\text{дисс}}$ всех кислот по соответствующей ступени диссоциации близки между собой, - правило весьма приближенное). В конечном счете предложенный метод позволяет вывести однопараметрические уравнения, характеризующие изменения исследуемых констант диссоциации с температурой, в которых единственным необходимым экспериментально определяемым параметром является величина соответствующей константы диссоциации при стандартной температуре. Для первых двух констант диссоциации (любых кислот безотносительно к их химической индивидуальности) эти уравнения после ряда подстановок приобретают следующий вид (соответственно для диссоциации по I и II ступеням):

$$\text{pK}_T^{\text{I}} = \frac{298,15}{T} (\text{pK}_{298,15} + 2,663) - 9,333 + 0,02237 T$$

и

$$\text{pK}_T^{\text{II}} = \frac{298,15}{T} (\text{pK}_{298,15} - 0,666) - 5,333 + 0,02012 T$$

По оценке автора метода погрешность такого расчета не превышает величины ± 1 ед. pK при $T = 300^\circ$ и естественно возрастает с дальнейшим ростом температуры.

Точность ± 1 ед. pK, очевидно, вполне удовлетворительна для общей характеристики тенденции изменений в поведении диссоциирующего вещества в растворе, но оказывается уже недостаточной для строгого заключения о преобладающей форме растворенных частиц в определенных конкретных случаях. На тех же графиках, заимствованных из работы Г.Ф. Ивановой и И.Л. Ходаковского, пунктирными линиями обозначены возможные положения кривых (отвечающих условиям $[\text{WO}_4^{2-}] = [\text{HWO}_4^-]$ и $[\text{HWO}_4^-] = [\text{H}_2\text{WO}_4^0]$) при отклонении расчетных данных на 1 ед. pK в ту или другую сторону при 300°C. Ясно видно, что наибольшая неопределенность возникает именно при тех значениях pH, которые не слишком отличаются от нейтрального и наиболее вероятны для гидротермальных природных растворов. Вместе с тем вполне точное и безукоризненное определение $K_{\text{дисс}} \text{H}_2\text{WO}_4$ при высоких температурах не обеспечивает точного решения вопроса о преобладании той или иной растворенной формы в силу большой приблизительности наших знаний о действительной величине pH природных растворов, а именно, эта величина решающим образом

влияет на количественные соотношения между различными растворенными формами вольфрама.

Из диаграммы (рис. 1) следует, что с повышением температуры при постоянном значении pH раствора относительное значение растворенной недиссоциированной формы $H_2WO_4^0$ возрастает за счет уменьшения роли аниона WO_4^{2-} (относительные количества аниона HWO_4^- , судя по этим расчетам, остаются примерно постоянными). Поле преобладания иона WO_4^{2-} уменьшается, сдвигаясь с ростом температуры в сторону все больших значений pH, поле $H_2WO_4^0$ расширяется в ту же сторону. Такое изменение констант диссоциации вольфрамовой кислоты с температурой в принципе согласуется с поведением других кислот (и электролитов вообще). Известно, что сильные в обычных условиях электролиты (NaCl, HCl, NaOH) при высоких температурах (близких к $300^\circ C$ и выше) становятся слабо диссоциированными, константы их диссоциации имеют величину порядка $10^{-1} - 10^{-2}$. Известно также, что для слабых кислот тенденция усложняется: кривая зависимости их констант диссоциации от температуры проходит через максимум (лежащий, как правило, при тем более высокой температуре, чем слабее кислота), что отражает влияние двух противоположно действующих факторов: собственно влияния температуры на химическую диссоциацию и влияния уменьшения диэлектрической проницаемости воды с температурой. Для очень слабых электролитов этот максимум может соответствовать очень высокой температуре (так, для H_2O максимум диссоциации лежит при $T=244^\circ C$). Для многих умеренно слабых кислот этот максимум находится при комнатных температурах. Для сильных кислот максимум не реализуется (формально находится в области отрицательных, по Цельсию, температур). Для H_2WO_4 (расчет по данным Г.Ф. Ивановой и И.Л. Ходаковского) максимумы констант диссоциации находятся при температурах:

$$\begin{aligned} \text{для } K_{\text{дисс}}^I - T_{\text{мах}} &= 115,48 \sqrt{pK_{298,15}^I + 2,663} = -18,5^\circ C \\ \text{и для } K_{\text{дисс}}^{II} - T_{\text{мах}} &= 121,73 \sqrt{pK_{298,15}^{II} - 0,666} = -61,1^\circ C \end{aligned}$$

(здесь принято $pK_{298,15}^I = 2,2$; $pK_{298,15}^{II} = 3,7$; вычисление производится приравниванием нулю первой производной от функции $A/T - B + CT$ и решением получающегося уравнения).

По расчету получается, что для вольфрамовой кислоты максимум констант диссоциации лежит в области отрицательных (по Цельсию) температур и при $T > 0^\circ C$ функция $K_{\text{дисс}} = f(T)$ является монотонно убывающей. Отсюда ясно, что экспериментальное определение $K_{\text{дисс}}$ вольфрамовой кислоты даже в узком интервале температур (например, $20-80^\circ C$) могло бы дать очень многое для корректировки хода изменения $K_{\text{дисс}}$ с температурой и для более высокотем-

пературного диапазона в связи с возможным обнаружением максимума при положительных температурах.

Хотя погрешность вычислений вместе с приблизительностью наших знаний о действительных параметрах гидротермального минералообразования (в частности, о величине рН гидротермальных растворов) уже делает невозможным точное решение вопроса о преобладающих растворенных формах вольфрама в реальных условиях, еще более существенное значение для оценки возможности приложения этих расчетов к природным процессам имеет то обстоятельство, что в них практически игнорируется роль давления. Рассчитанные значения $pK_{\text{дисс}}$ при разных T относятся только к давлениям, соответствующим двухфазовой кривой воды. В действительности же образование эндогенных минералов вольфрама происходит из жидкой фазы при давлениях существенно более высоких. Например, по оценке В.Б. Наумова и Г.Ф. Ивановой (1967), для процессов образования вольфрамитовых месторождений характерны давления 500-1650 атм.

До самого последнего времени количественно оценить влияние давлений на константы диссоциации электролитов было затруднительно. По ориентировочной оценке (Наумов и др., 1971) при низких температурах константы диссоциации возрастают примерно на порядок на каждые 2-3 тыс.атм, а при температурах, близких к критической и выше, - приблизительно на 1-2 порядка на каждую 1 тыс.атм. Важно, что во всех случаях возрастание давления противоположно по действию росту температуры, т.е. оно способствует усилению диссоциации. Установлено, что при постоянной плотности растворов NaCl, NaOH, HCl изменения констант диссоциации этих элементов с ростом температуры незначительны. Поэтому влиянием роли давления в условиях T и P , характерных для образования эндогенных месторождений вольфрама, пренебрегать нельзя.

Рассмотрение совокупного действия возрастающих температуры и давления на константы электролитической диссоциации в последнее время было проведено в работе Б.Н. Рыженко (1974). Введенное им уравнение позволяет оценить совместное влияние возрастания температуры и давления на константы диссоциации электролитов:

$$pK_{T,P} = \frac{298,15}{T} pK_{298,15} + \frac{z^2 e^2 N}{2,3 RT 2r} \left(\frac{1}{\epsilon_{T,P}} - \frac{1}{\epsilon_{298,15}} \right),$$

где z - модуль заряда растворенных частиц, e - заряд электрона, N - число Авогадро, r - "стоксовский" радиус частиц, $\epsilon_{298,15}$ и $\epsilon_{T,P}$ - диэлектрическая проницаемость растворителя соответственно при стандартных и заданных условиях.

На основании решения этого уравнения Б.Н. Рыженко установил ряд общих тенденций, проявляющихся при движении вдоль некоторых принятых термобароградиентов. С ростом T и P происходит общее сближение значений $pK_{\text{дисс}}$ для разных электролитов - уменьшение

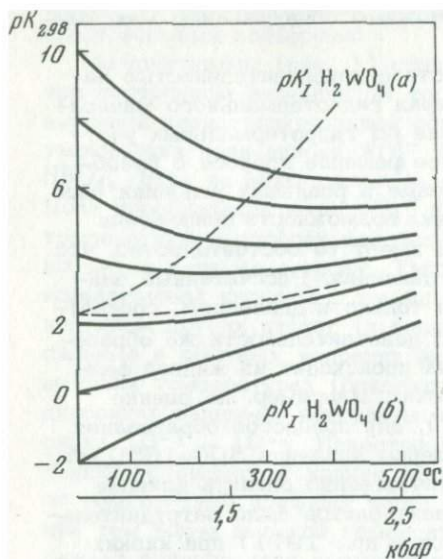


Рис. 2. Зависимость констант диссоциации электролитов от температуры и давления вдоль "эмпирического термобароградиента" (по Рыженко, 1974)

Пунктирные линии: *a* — pK_I H_2WO_4 , изменение вдоль кривой насыщенного пара; *b* — pK_I H_2WO_4 , изменение вдоль "эмпирического термобароградиента"

диссоциации для сильных и возрастание (по крайней мере до $T = 400-500^\circ C$) для слабых. При этом оказывается, что константы диссоциации электролитов промежуточной силы ($pK_{298} - 2-4$ или еще шире) при движении вдоль термоградиентов при температурах до $500^\circ C$ изменяются мало и к тому же изменения эти мало зависят от принятого значения термобароградиента. Таким образом, константы диссоциации этих промежуточной силы электролитов, в том числе и H_2WO_4 , с одновременным возрастанием T и P изменяются незначительно, вероятно, в пределах ошибки вычисления $pK_{дисс} = f(T)$ по И.Л. Ходаковскому (т.е. приблизительно на 1 ед. pK).

Совместное влияние температуры и давления в широком интервале давлений от $P_{насыщ}$ до P , соответствующего так называемому "эмпирическому" термобароградиенту, основанному на изучении "типичных" P и T минералообразования по газовой-жидким включениям, иллюстрируется графиком (рис. 2; по Рыженко, 1974).

На графике приведены кривые, характеризующие изменение $pK_{дисс}$ различных электролитов (с различным значением pK_{250} при движении вдоль "эмпирического" термобароградиента, а также кривые, характеризующие изменение $pK_{дисс}$ электролитов от T вдоль кривой насыщенного пара (т.е. по уравнению И.Л. Ходаковского). Пунктирными линиями показано положение соответствующих расчетных кривых для $K_{дисс} H_2WO_4$.

Из графика следует, в частности, что при постоянной температуре $+350^\circ C$ изменение давления на один порядок (от ~ 200 до 2000 атм) приводит к изменению $K_{дисс} H_2WO_4$ приблизительно на 5 ед. pK , т.е. далеко выходит за пределы погрешности вычислений. Видно также, что при изменениях $K_{дисс} H_2WO_4$ вдоль эмпирического термоградиента при значениях $pH_{растворов} > 4$ преобладающей формой растворенного вольфрама остается анион WO_4^{2-} . При еще более высоких значениях pH растворов (6 и более) анион WO_4^{2-} дол-

жен преобладать в растворах даже при давлениях значительно более низких, чем соответствующие эмпирическому градиенту. В соответствии с этим представление о переносе вольфрама преимущественно в форме недиссоциированной растворенной вольфрамовой кислоты $H_2WO_4^0$ может быть, по нашему мнению, приложено только к случаю сочетания высоких температур с относительно низкими давлениями при явно пониженных (по сравнению с нейтральными) значениях рН рудоносных растворов, т.е. к ограниченному кругу геологических объектов.

В более поздней работе Г. Б. Наумова и И. Л. Ходаковского (1973) точка зрения на преобладающие формы растворенного вольфрама в гидротермальных растворах несколько изменена. Хотя в ней по-прежнему утверждается, что модель, основанная на переносе вольфрама в виде аниона WO_4^{2-} , не соответствует реально наблюдаемым температурам образования вольфрамита (по Тугаринову и Наумову, 1973, наиболее благоприятным интервалом является 300–400°С) наиболее вероятной формой переноса считается гидровольфрамат-анион HWO_4^- , "возможно, с некоторой долей недиссоциированной $H_2WO_4^0$ ". Такое утверждение представляется нам также недостаточно убедительным. Можно вновь сослаться на то, что и это предположение не учитывает усиления диссоциации с ростом давления. Но даже и для случая относительно низких давлений утверждение о ведущей роли аниона HWO_4^- выглядит недостаточно убедительным уже потому, что значения первой и второй констант диссоциации H_2WO_4 не сильно отличаются друг от друга, что обуславливает размещение поля преобладания этого аниона в пределах 1–1,5 ед. рН. Поскольку ошибка расчета имеет приблизительно такую же величину, однозначный вывод становится невозможным. Поле аниона HWO_4^- может оставаться постоянным и узким по мере возрастания температуры или вовсе выклиниваться, и, наконец, оно может расширяться. Только в этом последнем случае роль аниона HWO_4^- в гидротермальном переносе вольфрама могла бы оказаться важной.

Для оценки действительной роли аниона HWO_4^- в области температур и давлений, свойственных гидротермальному процессу, важное значение имело бы установление какой-либо общей закономерности изменения соотношения последовательных констант диссоциации многоосновных кислот (т.е. изменения разности $\Delta pK = pK_{II} - pK_I$ с ростом T и P). Электростатическая теория (Эллис, 1970), и в частности, уравнение Б. Н. Рыженко, требует более быстрого уменьшения второй константы диссоциации двухосновных кислот (сравнительно с первой), поскольку коэффициент, зависящий от заряда частиц, входит в числитель уравнения. Аналогичный вывод о расширении поля ионов вида HA^m (A – анион) имеется и у Измайлова (1966), который рассмотрел влияние диэлектрической проницаемости различных растворителей (при стандартных условиях) на величину $pK_{дисс}$ кислот. Заметим, что в противоположность этому способ расчета по И. Л. Ходаковскому, т.е. по общим уравнениям $pK_T = f(T)$ (pK_{298}^T), требует сближения значений последовательных констант дис-

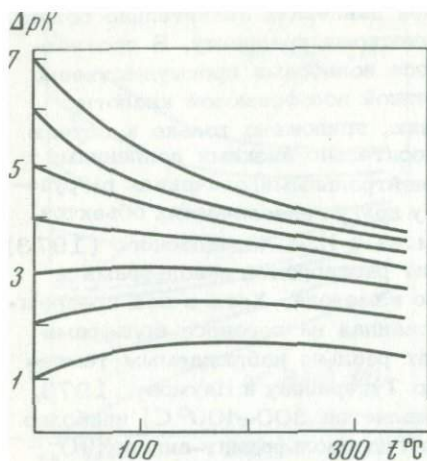


Рис. 3. Зависимость $\Delta pK (=pK_{II} - pK_I)$ от температуры при давлении насыщенного пара

социации с ростом температуры, и тем более быстро, чем больше разность $\Delta pK(pK_{II} - pK_I)$ при стандартной температуре (рис. 3).

Использование уравнения Б. Н. Рыженко в целях выявления характера зависимости величины $pK_{\text{дисс}}$ от T и P также не может дать точного ответа. Сближение констант диссоциации всех электролитов при движении вдоль определенных термобароградиентов, показанное им, от-

носится, строго говоря, лишь к константам по одной и той же ступени диссоциации. Коэффициент z , зависящий от заряда растворенных частиц, конечно, можно ввести в уравнение, но неопределенность в значении величины $2r$ (т.е. суммы стоксовских радиусов растворенных частиц, которая, по В. Н. Рыженко, находится в пределах 1-4 Å) может скомпенсировать изменение коэффициента z . Иначе говоря, предлагаемая В. Н. Рыженко формула малочувствительна в пределах точности определения других параметров к изменению коэффициента, зависящего от заряда частиц. Поэтому сейчас нет явных доказательств расширения поля анионов вида HA^- с ростом температуры и давления, и потому нет и достаточно убедительных доказательств преобладающего значения их (в том числе и HWO_4^-) в гидротермальных растворах, хотя такая возможность представляется все же значительно более реальной, чем перенос в виде недиссоциированной $H_2WO_4^0$. В заключение отметим, что во всех случаях отложению гидротермальных вольфрамовых минералов предшествует существование в растворе (в концентрациях, превышающих некоторый минимум, определяющийся произведениями растворимости гидротермальных вольфрамов при данных условиях) именно аниона WO_4^{2-} , фиксируемого в составе минералов.

О РАСТВОРИМОСТИ ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Рассмотрение системы $H_2O - WO_3$ в условиях, наиболее характерных и типичных для образования руд эндогенных вольфрамовых месторождений, т.е. при температурах порядка 300-400°C и давлениях порядка 500-1500 атм, а также при значениях pH растворов, не слишком отличающихся от нейтральных (± 2 ед. pH), показыва-

ет, что преобладающей формой нахождения вольфрама в растворе является скорее всего оксоанион WO_4^{2-} . Природные гидротермальные растворы имеют, однако, сложный химический состав, и многие компоненты этих растворов в силу определенных химических взаимодействий с растворенными формами вольфрама могут усложнять и видоизменять эти последние по сравнению с тем, что имеет место в "чистой" системе $H_2O - WO_3$. Наиболее обычным, постоянным и количественно важным компонентом природных гидротермальных растворов является $NaCl$, как это следует из всего материала по изучению химического состава жидких (газово-жидких) включений в минералах. Его концентрация может колебаться в широких пределах и достигать очень больших величин. Об этом свидетельствует довольно частое обнаружение минерала-узника - галита во включениях. Наиболее обычные концентрации $NaCl$ от единиц до десятков процентов. Высококонцентрированные водно-солевые растворы являются очень сильными и эффективными ионизирующими растворителями различных рудных элементов, в том числе и вольфрама (Эллис, 1970). Теоретически вопрос о влиянии сильных электролитов на растворяющую способность высокотемпературных водных растворов рассматривался Д. В. Калининым (1964). Растворимость вольфрамата (и молибдата) кальция в высококонцентрированных водно-солевых растворах ($NaCl + KCl$) изучалась и экспериментально (Ястребова и др., 1963; Борина, 1963) при температурах до $500^\circ C$. Из высокотемпературных растворов $CaWO_4$ в водно-солевых системах с $CaCl_2$, Na_2WO_4 , NH_4OH и $LiCl$ был осуществлен гидротермальный синтез кристаллического $CaWO_4$ (Аникин, 1957).

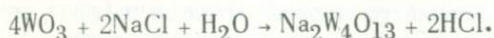
Этими работами были установлены значительная растворимость $CaWO_4$ и $CaMoO_4$ в высококонцентрированных водно-солевых растворах и положительный температурный коэффициент растворимости. Тем самым показана принципиальная возможность кристаллизации этих минералов (шеелита, повеллита) за счет простого снижения температуры минералообразующих растворов. Однако такой механизм образования вольфрамовых минералов в природе, очевидно, не может быть широко распространенным в силу двух основных причин. Во-первых, как это подробнее будет изложено далее, большинство (если не все) геологических наблюдений свидетельствует в пользу того, что отложение эндогенных вольфрамовых минералов - результат реакционного, химического взаимодействия вольфрамоносных растворов с вмещающей средой, которая и является источником необходимых для осаждения вольфрама катионов Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} . Во-вторых, использованные в упомянутых экспериментальных работах солевые растворы отличаются чрезвычайно высокой концентрацией солей, значительно более высокой, чем это характерно для типичных гидротермальных вольфрамоносных растворов. Не исключено, однако, что этот механизм может быть частично ответствен за некоторое перераспределение и перестроение шеелита в отдельных участках рудных тел, подвергавшихся интенсивным и длительным гидротермальным преобразованиям.

Значительно больший интерес и более общее значение в проблеме переноса вольфрама гидротермальными растворами имеет определение растворимости в водно-солевых растворах при высоких температурах не "готовых" минералов вольфрама, а его трехоксида или вольфрамовой кислоты, что соответствует положению о заимствовании катионов — осадителей вольфрама (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) из вмещающей среды практически на месте рудоотложения. Однако экспериментальное определение растворимости H_2WO_4 связано с очень большими техническими трудностями, гораздо большими, нежели при изучении растворимости кристаллических фаз. Удовлетворительной возможности отфильтровывания раствора от избыточной твердой фазы — очень тонкодисперсной H_2WO_4 — в условиях опыта (при высоких значениях T и P) не имеется. Нами была предпринята такая попытка с использованием двухкамерного автоклава, верхняя и нижняя камеры которого разделялись плотным алуновым фильтром. В нижней камере помещались раствор и навеска H_2WO_4 . После окончания опыта верхняя, свободная камера резко охлаждалась для создания перепада давлений и отфильтровывания раствора. Оказалось, однако, что в этом случае происходит интенсивная сорбция растворенного вольфрама фильтром, так что содержание вольфрама в отфильтрованном растворе ниже чувствительности аналитического (колориметрического роданидного) метода. Для получения хотя бы ориентировочных качественных данных по этому вопросу изучение растворимости H_2WO_4 в солевых растворах NaCl и KCl при высоких температурах проводилось нами без отбора раствора (пробы) в условиях опыта, т. е. методом закалки, хотя недостатки этого метода по отношению к системе твердое тело — раствор общепонятны. Эти опыты проводились в платиновых ампулах (пробирках), помещаемых в автоклав. Продолжительность каждого опыта составляла, как правило, 48 часов. В результате было показано (Брызгалин, 1967), что растворимость H_2WO_4 в солевых растворах NaCl и KCl при высоких температурах весьма значительна. Так, при 400°C и 1 М концентрации NaCl (коэффициент заполнения 0,5; давление насыщенного пара) растворимость H_2WO_4 достигает нескольких граммов на литр раствора (до 5–6 г/л). Такие количества растворенного вольфрама вполне обеспечивают возможность его переноса в масштабах, необходимых для образования рудных тел, так что в этом отношении для вольфрама вообще не существует проблемы гидротермального переноса его в том смысле, как эта проблема стоит в отношении рудных элементов, образующих сульфидные минералы (в предположении совместного переноса этих элементов с сульфидной серой).

Было установлено также, что при относительно низких концентрациях NaCl (до 0,5 М) растворимость H_2WO_4 возрастает с ростом концентрации соли. При более высоких концентрациях NaCl ясной зависимости не было обнаружено. При равных концентрациях NaCl концентрация растворенного вольфрама возрастает с ростом температуры. В растворах KCl растворимость (при прочих равных условиях) несколько выше, чем в растворах NaCl . Ориентировочный

характер результатов не позволяет провести их экстраполяцию для получения данных о растворимости H_2WO_4 в чистой воде при высоких температурах. Впрочем, как указывалось выше, ее растворимость в воде и при обычной температуре точно не определена.

Во всех случаях водно-солевые растворы, содержащие значительные количества вольфрама, полученные в результате опытов, не изменяются в течение длительного времени. Концентрация растворенного вольфрама в них сохраняется неизменной, не происходит выпадения в осадок H_2WO_4 (или какой-либо иной твердой фазы). Это может служить косвенным указанием на форму нахождения вольфрама в этих растворах и на механизм растворения. Этот последний в высокотемпературных водно-солевых растворах определяется, видимо, не только и не столько изменением коэффициентов активностей растворенных форм с изменением концентрации соли в растворе (и соответственно его ионной силы), сколько изменением самих водно-растворимых форм вольфрама. Можно предположить, что растворение вольфрама в этих условиях, даже в умеренно концентрированных водных растворах солей, в какой-то степени аналогично по своему характеру растворению H_2WO_4 в расплавах солей, которое суммарно описывается, например, следующим уравнением:



При этом в условиях образующейся слабокислой среды появляются полимерные анионные формы растворенного вольфрама. Подтверждением этому служит то обстоятельство, что действительно растворение H_2WO_4 в водно-солевых растворах при высоких температурах сопровождается понижением pH растворов, и тем большим, чем больше количество растворенного вольфрама. Существование полимерных анионов в конечных растворах из опытов, т. е. на холоду, не предопределяет, конечно, их существования и в условиях опыта, т. е. при высоких температурах, так как повышение температуры способствует процессу деполимеризации. Условия и возможность существования полианионов вольфрама в гидротермальных процессах будут обсуждаться далее.

Изучение растворимости вольфрама (как и других рудных элементов) в умеренно концентрированных водно-солевых растворах при высоких температурах и давлениях представляется наиболее прямым способом установления возможностей их переноса в природных условиях.

Обсуждавшиеся выше опыты имеют отношение к возможным формам переноса вольфрама в условиях относительно низких pH растворов (порядка 3-5). Поскольку образование определенных генетических типов вольфрамовых месторождений, как это предполагается из многочисленных геолого-минералогических данных, может протекать и в условиях умеренно щелочных, была изучена также зависимость растворимости H_2WO_4 в 0,5 M растворе NaCl в широком интервале изменений pH раствора, что создавалось добавлением рассчитанных

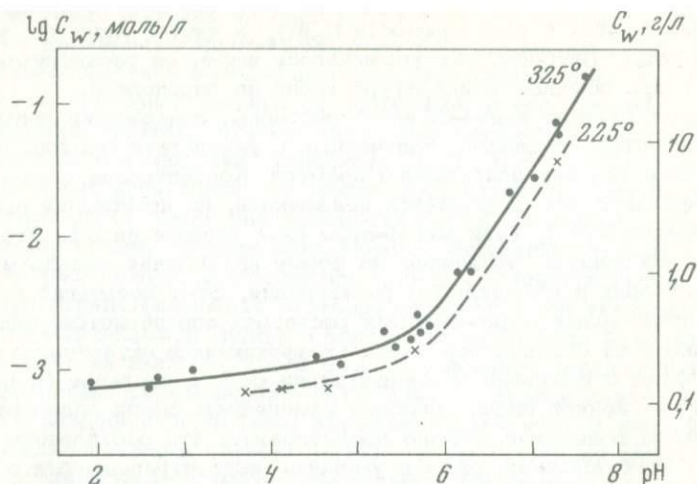


Рис. 4. Растворимость H_2WO_4 в 0,5 М растворе $NaCl$ в зависимости от pH при температуре 225 и 325°C

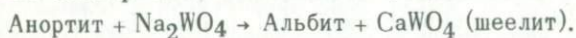
количество HCl и $NaOH$. Как и описанные выше, эти опыты проводились в платиновых вкладышах в автоклавах, продолжительность их составляла 48 час. После закалки раствора колориметрическим роданидным методом измерялся их конечный pH и содержание растворенного вольфрама. В этих измерениях была достигнута удовлетворительная сходимость параллельных опытов и установлена достаточно четкая зависимость растворимости H_2WO_4 от конечного pH раствора. Результаты опытов по изотермам 325 и 225°C (при давлении насыщенного пара раствора) представлены на рис. 4. Из графика видно, что при pH раствора более 5,5–6,0 растворимость H_2WO_4 , как и следовало ожидать, резко возрастает с дальнейшим повышением pH и определяется в этой области существованием оксоаниона WO_4^{2-} . Пологая часть кривой (в области pH 2,0–5,5) в основном характеризует, видимо, собственную растворимость гидрата. Эти данные, наряду с приведенным выше обсуждением вероятных значений констант диссоциации H_2WO_4 при высоких температурах и давлениях, еще раз свидетельствуют о том, что в тех случаях, когда образование вольфрамового оруденения по тем или иным соображениям приписывается деятельности близнеутральных или умеренно щелочных рудоносных растворов, основная роль в процессе переноса вольфрама должна принадлежать аниону WO_4^{2-} . Для скарново-шеелитовых месторождений возможность переноса вольфрама в форме вольфрамата натрия Na_2WO_4 впервые была предложена В. Э. Поярковым (1941).

Представление об умеренно щелочном характере рудоносных (вольфрамоносных) растворов наиболее убедительно выглядит по отношению к генезису скарново-шеелитовых месторождений, и здесь оно базируется на целом ряде веских геолого-минералогических наблюдений. Трудно найти более удачный пример, чем шеелит, для обоснования того положения, что рудные минералы представляют собой труднорастворимые продукты химических реакций, протекающих между компонентами рудоносного раствора и вмещающей среды. Это положение можно подкрепить очень большим числом примеров. Например, месторождение (Пэк, 1946), представленное серией многочисленных параллельных жил, пересекающих вкрест простирания метаморфическую толщу пород, состоящую из кварцево-сланцевых сланцев и гнейсов, среди которых залегает мощный пласт амфиболита. Контакты кварцевых жил с гнейсами очень резкие, и здесь обычно не устанавливается существенных изменений в боковых породах. Там же, где кварцевые жилы пересекают амфиболиты, в самих жилах резко возрастает количество рудных минералов, в том числе и шеелита, а амфиболиты претерпевают значительные изменения. Аналогичная картина наблюдается для одного из месторождений Восточной Сибири (Хренов, 1955), которое представлено серией кварцево-шеелитовых жил, секущих карбонатные породы. Кварцевые жилы, залегающие в этом же районе среди сланцев, полностью лишены шеелита. А.Г. Бетехтин (1953) описал пример залегания кварцевых золото-шеелитовых жил в толще метаморфических сланцев-кварцитов и кремнистых пород, перемежающихся с актинолитовыми сланцами. Шеелит отлагается только в тех местах жил, где они пересекают именно актинолитовые сланцы, т.е. породы, обогащенные кальцием. Число подобных примеров можно значительно увеличить. Таким образом, представление об образовании шеелита при взаимодействии вольфрамоносных растворов с вмещающей средой, являющейся источником кальция, сейчас общепризнано. Скарны, в которых образуются наиболее богатые и промышленно-важные концентрации шеелита, могут рассматриваться прежде всего как вмещающая среда, химически весьма благоприятная (обогащенная кальцием) для осаждения вольфрама. Конечно, здесь играют роль и другие важные факторы, как, например, благоприятные механические свойства скарнов (их высокая пористость), а также и, вероятно, общая генетическая связь скарнообразования и оруденения. Рассмотрение скарнов как вмещающей оруденение (вольфрамовое) среды основывается также и на том, что отложение шеелита здесь запаздывает во времени по отношению к образованию самих скарнов. Оруденение является наложенным на скарны, временной разрыв между образованием скарнов и отложением шеелита может быть весьма значительным. Известны также и примеры, иллюстрирующие не только временной разрыв, но и прост-

ранственную разобшенность скарнов и шеелитовых руд. Месторождение Крамат-Пулай, Малайя (Scrivenor, 1928) приурочено к контакту известняков и сланцев с гранитоидами и прорывающими их аплитами. Андрадит-везувиановые скарны, образовавшиеся на контакте известняков с крупными телами аплит-пегматита, содержат немного аксинита и флюорита, но совершенно лишены шеелита. Сланцы, аплиты и пегматиты разбиты и брекчированы, и трещины в них заполнены чистой, почти без примеси других минералов, флюорит-шеелитовой массой. Свообразие этого месторождения определяется, вероятно, специфическими особенностями переноса вольфрама в растворах, обогащенных фтором.

В обычных случаях наложенный характер вольфрамового оруденения по отношению к скарнам проявляется и в неравномерности распределения вольфрама в скарново-рудных телах. Эта неравномерность обусловлена не только различиями в химико-минералогическом составе различных разновидностей скарнов, что, конечно, тоже имеет значение, но и приуроченностью значительной части шеелита к секущим скарны более поздним жильным (прожилковым) образованиям кварцево-силикатного состава. Важно, что отложению шеелита в скарнах сопутствуют различные процессы вторичного изменения скарновых минералов и среди них особое место занимает альбитизация (деанортитизация) плагиоклазов. Многими исследователями скарново-шеелитовых месторождений установлена (Карпова, Иващенко, 1954) постоянная и закономерная приуроченность наиболее богатого, интенсивного шеелитового оруденения именно к тем минералогическим разновидностям скарнов, в составе которых существенную роль играет плагиоклаз. Такими являются, например, пироксеново-плагиоклазовые скарны Тырнаузского месторождения (Хрушов, 1958). Плагиоклаз в этих скарнах имеет очень непостоянный, изменчивый состав (№ 38-55), тогда как пироксеновые роговики, за счет метасоматического преобразования которых образовались эти скарны, отличаются большей выдержанностью и большей основностью (до № 80) плагиоклазов. Очень отчетливо процесс альбитизации плагиоклазов проявляется на таких месторождениях, как Чорух-Дайрон, где с несомненностью устанавливается пространственная приуроченность шеелитовых руд альбитизированным породам, а также Восток-2. В других случаях, как, например, на том же Тырнаузском месторождении, этот процесс проявляется заметно слабее и сводится лишь к некоторой деанортитизации основных плагиоклазов. Описаны также месторождения, где альбитизации, сопутствующей отложению шеелита, подвергаются и кислые плагиоклазы (№ 30) с образованием почти чистого альбита (№ 0-10) (Чернов и др., 1971). Закономерная связь вольфрамового (шеелитового) оруденения с процессами альбитизации (деанортитизации) плагиоклазов или (в более широком смысле) со всеми процессами изменения первичных скарновых минералов, в которых происходит высвобождение части кальция, зафиксированного ранее в твердой фазе силикатных минералов, позволила предположить, а затем и подтвердить экспериментально (Брызгалин, 1958), что образование шеелита в дан-

ной геологической ситуации может быть объяснено обменным взаимодействием между Na^+ рудоносных (вольфрамоносных) растворов и Ca^{2+} плагиоклазов (или других скарновых минералов), следствием чего является частичный переход Ca^{2+} в раствор и последующее осаждение им вольфрамат-аниона в виде шеелита CaWO_4 , т. е. имеет место процесс



Происходящая в процессе альбитизации плагиоклазов фиксация Na^+ в твердой фазе алюмосиликатов должна способствовать большей полноте осаждения вольфрама и тем самым возникновению богатых концентраций его. Возможность образования CaWO_4 (шеелита) при взаимодействии щелочных вольфрамоносных растворов с основным плагиоклазом была подтверждена нами рядом моделирующих опытов (Брызгалин, 1960), где использовались 0,02–0,05 М растворы Na_2WO_4 , взаимодействовавшие в проточном реакторе при температурах 350–500°C с чистым лабрадоритом. Результатом этих опытов было образование CaWO_4 на поверхности кусочков лабрадорита. Диагностика CaWO_4 проводилась рентгеноструктурным, люминесцентным и химическим методами.

Другое соображение в пользу умеренно щелочного характера вольфрамоносных растворов в скарново-рудном процессе основано на факте постоянного и полного отсутствия вольфрамита в месторождениях скарнового типа. Исключения крайне редки, например месторождение Кабуты в Средней Азии, но и здесь образование вольфрамита не связано с собственно скарновым этапом рудообразования, хотя сам шеелит в скарнах часто встречается в сильно-железистых парагенезисах, вплоть до ассоциации пирротин-шеелит. Это может быть объяснено большой неустойчивостью вольфрамита в щелочных растворах, что качественно было показано еще давними опытами Геннета (Gannet, 1919). В наших опытах (Брызгалин, 1958) была показана также неустойчивость ассоциации вольфрамит-альбит в водном растворе при высоких температурах. В проточный реактор последовательно по ходу движения раствора помещались сначала альбит, далее – вольфрамит и у выходного отверстия реактора – лабрадорит или известняк (кальцит). В диапазоне температур 350–500°C водный раствор, образовавшийся при взаимодействии воды с альбитом (и содержащий, по данным анализа, 53 мг/л SiO_2 , 18,0 мг/л Al_2O_3 и 7,0 мг/л Na_2O), корродировал вольфрамит и растворенный вольфрам переносился к выходному отверстию реактора, где осаждался в виде CaWO_4 на лабрадорите или кальците. Аналогичное явление – частичное разложение вольфрамита и осаждение CaWO_4 – происходило и при действии слабого (0,005 н.) раствора NaOH в аналогичных по постановке опытах. Приведенные данные не позволяют, конечно, непосредственно оценить величины pH природных рудообразующих растворов, но подтверждают, что образование шеелитового оруденения происходит в условиях больших значений pH растворов, чем образование месторождений вольфрамитовых, связанных с грейзеновой формацией. Поскольку и для этих

последних существующие данные указывают на образование вольфрамита в условиях, близких к нейтральным, следует считать, что образование скарново-шеелитовых месторождений происходит в условиях повышенной щелочности раствора и источником кальция, необходимого для осаждения шеелита, является вмещающая среда.

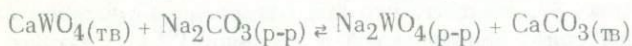
Образование шеелита в условиях более высокой щелочности растворов сравнительно с образованием вольфрамита подтверждается также и экспериментальным определением pH начала осаждения вольфраматов Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , проведенным Гундлахом и Торманном (Gundlach, Thormann, 1960). В их опытах (при 25°C и 1 атм) определяли pH начала осаждения FeWO_4 , MnWO_4 и CaWO_4 при нейтрализации растворов кремневольфрамовой кислоты $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ (концентрация $\text{WO}_3=1,4\%$), содержавших избыточные против стехиометрических (двукратные) количества солей Fe^{2+} , Mn^{2+} и Ca^{2+} . Нейтрализация растворов осуществлялась рассчитанными количествами NaOH . Авторами были получены следующие значения pH начала осаждения вольфраматов: FeWO_4 - 5,9; MnWO_4 - 6,7; CaWO_4 - 7,3. Осаждение железо-марганцевых вольфраматов начинается при более низких значениях pH растворов, чем осаждение вольфрамата кальция.

Различия в условиях образования шеелитового и вольфрамитового оруденения определяются не только более высокой щелочностью растворов при образовании шеелита, но и, вероятно, различным характером эволюции кислотности - щелочности рудоносных растворов в том и другом случае. Относительно процесса образования рудных минералов вольфрама имеются различные точки зрения. Постановка опытов Гундлаха и Торманна основывалась на предположении о том, что образование всех эндогенных минералов вольфрама происходит в результате нейтрализации первично кислых вольфрамоносных гидротермальных растворов. Аналогичная точка зрения об отложении рудных минералов в процессе нейтрализации кислых рудоносных растворов при их взаимодействии с вмещающей средой (скарнами), богатой основаниями, высказывалась также В.А. Жариковым и Б.И. Омелянченко (1965). Ряд других исследователей придерживается иного мнения. Так, В.Ф. Барабанов (1971) считает, что если вольфрамит в кварцевых жилах образуется в процессе повышения щелочности слабокислого или нейтрального минералообразующего раствора, то в скарноворудном процессе отложение шеелита происходит вследствие понижения щелочности минералообразующего раствора в ходе его взаимодействия с вмещающими плагиоклазовыми породами. Н.В. Нечелюстов (1968) также считает, что "выпадение из растворов рудных минералов (при образовании оруденения в скарнах. - *О.Б.*) протекало в условиях постепенного нарастания кислотности от шеелитовой стадии ... до кварцево-сульфидной".

Для оценки наивысших значений щелочности гидротермальных растворов, формирующих шеелитовое оруденение в скарнах, важное значение имеет равновесие шеелит-кальцит. Известно, что в рай-

онах развития скарново-шеелитовых месторождений известняки (мраморы) обычно совершенно не содержат вкрапленности шеелита, даже в непосредственной близости к скарнорудным телам. Более того, даже богатые "реликтовым" кальцитом приконтактные (с известняками) разновидности скарнов (например, волластонитовые, волластонит-везувиановые скарны Тырнауэского месторождения) часто являются практически безрудными. В то же время известны и описаны некоторые разнообразные по составу алюмосиликатные гидротермально измененные породы (не скарны), содержащие спорадическую вкрапленность шеелита (Ушаков и др., 1956). Далеко не очевидно также и значение реликтового кальцита в скарнах, которому часто приписывается роль наиболее энергичного осадителя вольфрама. На примере того же Тырнауэского месторождения видно, что скарны, образовавшиеся по пироксеновым роговикам ("роговиковые" скарны), в целом богаче вольфрамом, чем разновидности скарнов, образовавшиеся по известнякам, мраморам ("известняковые" скарны). Особенно показательно сопоставление интенсивности рудоносности пироксеново-плаггиоклазовых (роговиковых) скарнов и волластонит-везувиановых (известняковых). Все эти факты, по нашему мнению, подтверждают, что образование шеелита в рассматриваемых условиях происходит за счет взаимодействия растворов преимущественно с алюмосиликатными, а не с карбонатными породами. Отложение шеелита сопровождается фиксацией щелочей (Na^+) в твердой фазе алюмосиликатов, т.е. происходит при понижении щелочности исходного рудоносного раствора.

При некоторой достаточно высокой щелочности растворов вольфрам должен устойчиво сохраняться в нем, так же как должен оставаться устойчивым карбонат кальция. Это может быть подтверждено тем, что процесс разложения шеелита растворами соды лежит в основе одного из современных методов вскрытия шеелитовых концентратов. Обработка шеелитовых концентратов растворами Na_2CO_3 при температуре 180–200°C и давлении 14–15 атм (автоклавный процесс) приводит к переводу в раствор (в виде вольфрамата натрия) 95–98% первоначального количества вольфрама в концентрате. Константа равновесия реакции



сильно зависит от температуры, и при $T \leq 100^\circ\text{C}$ удовлетворительное извлечение вольфрама в раствор не достигается. Однако при указанных выше условиях и 3–5-кратном избытке соды против стехиометрического вольфрама практически полностью переводится в раствор (Меерсон, Зеликман, 1955).

Чрезмерно высокая щелочность растворов будет препятствовать образованию шеелита и при взаимодействии таких растворов с алюмосиликатными породами. Нашими опытами (Брызгалин, 1960) было показано, что, взаимодействуя по ходу раствора в проточном реакторе сначала с вольфрамитом, затем с лабрадором или кальцитом, щелочные растворы (NaOH 0,005; 0,01 и 0,1н. при тем-

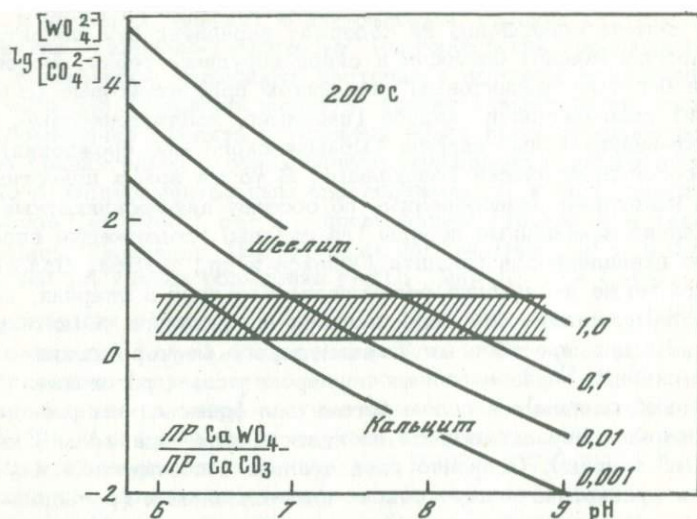


Рис. 5. Равновесие $\text{CaWO}_4 - \text{CaCO}_3$ при 200°C (по Рыженко, 1965)

пературе 350°C и давлении 250 атм) разрушают вольфрамит тем более энергично, чем выше щелочность раствора. Однако образование CaWO_4 по лабрадору, интенсивное при значениях pH (конечного раствора) $< 8,5$, заметно слабеет при $\text{pH} = 8,5-8,7$, а при более высокой щелочности ($\text{pH} > 9$) не наблюдается вовсе, в продуктах же изменения лабрадора устанавливается анальцит.

Физико-химический анализ равновесия шеелит-кальцит, основанный на ориентировочной оценке значений констант диссоциации вольфрамовой и угольной кислот, впервые был проведен Б.Н. Рыженко (1965). Согласно его данным, при pH растворов $\geq 3-5$ и температурах до 200°C активность WO_4^{2-} (вольфрамат-аниона) мало зависит от pH и практически равна валовой концентрации растворенного вольфрама. Константы же диссоциации угольной кислоты сильно зависят от pH. Из диаграммы, заимствованной из этой работы Б.Н. Рыженко (рис. 5), следует, что при равенстве в растворе валовых содержаний солей вольфрамовой и угольной ($+\text{CO}_2$) кислот кальцит остается устойчивым при pH раствора > 9 , при меньших значениях pH должно происходить замещение кальцита шеелитом. При относительно понижении содержания солей вольфрамовой кислоты пограничная величина pH сдвигается в сторону меньших значений, т.е. отложение шеелита будет происходить из растворов, все более близких к нейтральным или даже из слабощелочных. Позднее аналогичные расчеты были проделаны С.А. Коренбаумом (1970) для построения диаграмм устойчивости CaWO_4 и CaCO_3 в координатах $\text{pH} - \lg \Sigma$ концентраций карбонатных компонентов. Основным выводом, вытекающим из этих построений, является невозможность кристаллизации CaWO_4 при достаточно высоких парциальных давлениях CO_2 и относительно высокой щелочности растворов (т.е.

при высоких концентрациях карбонатного и бикарбонатного ионов в растворе). Качественно роль давления CO_2 как фактора, препятствующего кристаллизации шеелита в известняках, рассматривалась ранее и нами (Брызгалин, 1960), и экспериментально было показано, что высокие давления CO_2 действительно могут подавлять реакцию образования шеелита по карбонату кальция.

Таким образом, выявляется важная роль CO_2 и карбонатных анионов, концентрации которых в растворе вместе с величиной pH последних определяют некоторые граничные условия возможности кристаллизации шеелита. Нет, однако, достаточных оснований приписывать карбонатным анионам специфическую химическую роль в процессах переноса вольфрама в смысле возможности образования каких-либо устойчивых в гидротермальных условиях комплексных соединений с одновременным участием в их составе вольфраматных и карбонатных анионов. Карбонатные комплексы хорошо известны геохимикам как вероятная форма переноса урана, однако какие-либо параллели в этом отношении между ураном и вольфрамом едва ли правомерны. Если вольфрам в очень широком диапазоне pH (за исключением только очень сильноокислых растворов) образует только анионные комплексы, прежде всего оксоанион WO_4^{2-} в щелочных и нейтральных средах, то уран (U^{2+}) в водных растворах также в очень широком диапазоне pH образует устойчивую уранильную группу — UO_2^{2+} — катионный оксокомплекс, легко и охотно образующий сложные комплексные соединения (анионного, нейтрального и катионного характера) с очень многими анионными комплексами (помимо CO_3^{2-} , также и с PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , NC_3^-) или даже с нейтральными лигандами. Образование же подобных комплексов для вольфрама в принципе возможно лишь в очень сильноокислых средах (pH < 1), где вольфрам существует также в виде катионных оксокомплексов (WO_2^{2+} или $\text{WO}_2(\text{OH})^+$), однако столь низкие значения pH, очевидно, не свойственны гидротермальным растворам. Поэтому возможность переноса вольфрама в природных условиях в форме каких-либо карбонатных комплексных соединений сомнительна.

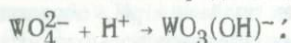
О ГЕОХИМИЧЕСКОМ ЗНАЧЕНИИ ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА

В противоположность щелочным и нейтральным водным растворам, где, как мы старались показать, в условиях, соответствующих гидротермальному процессу (в отношении прежде всего температуры, давления и pH растворов), наиболее вероятной формой нахождения вольфрама является оксоанион WO_4^{2-} , а роль HWO_4^- или H_2WO_4^0 может становиться значительной лишь при высоких температурах и относительно низких давлениях. В противоположность этому при рассмотрении возможных форм переноса вольфрама кислыми гидротермальными растворами необходимо считаться с возможностью образования его полимерных анионных форм. В отличие от солей, образующих вольфрамат-анионом, полимерные анионы вольфрама образу-

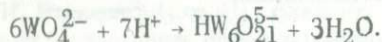
ют очень хорошо растворимые соли со многими (не только щелочными), в том числе с тяжелыми, металлами, в связи с тем, что в кислых растворах легко может осуществляться совместный перенос вольфрама с обычными его катионами - осадителями, т.е. с Ca^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} , если только условия гидротермального процесса не ограничивают возможность существования полимерных анионов.

Способность и склонность к образованию полимерных анионов является одним из характернейших химических свойств вольфрама (как и молибдена). Образование полианионов происходит при постепенном и осторожном подкислении растворов нормальных щелочных вольфраматов за счет взаимной координации группировок WO_4^{2-} . Аналогичное явление имеет место и для ряда других элементов. Но если, например, для хрома (соседа вольфрама и молибдена по группе) процесс полимеризации практически завершается образованием только димера Cr_2O_7 (хотя и известны малоустойчивые три- и тетрахромовые кислоты), то для вольфрама (и молибдена), напротив, димерные и тримерные формы не характерны. Процессы полимеризации ведут здесь к образованию значительно более конденсированных частиц. В настоящее время следует, видимо, считать установленным, что в водных растворах не существуют устойчивые во времени полимерные анионы с числом атомов вольфрама менее 6 (а для молибдена менее 7). Полианионы вольфрама могут быть разделены на два типа: 1) изополианионы, в состав которых входит помимо вольфрама только кислород (или кислород и водород), 2) гетерополианионы, в состав которых входят помимо перечисленных также атомы еще одного или двух элементов (гетероатомы).

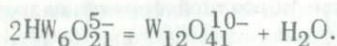
Процессы изополимеризации для вольфрама (так же как и для молибдена или хрома) начинаются, очевидно, с протонирования одного атома кислорода в оксоанионе при понижении pH, т.е.



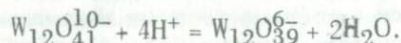
Ряд последующих промежуточных превращений (вероятная координация молекул воды с образованием $\text{WO}(\text{OH})_5^-$ димеризация получившегося иона и другие, более сложные) приводит к образованию устойчивого паравольфрамат-аниона по суммарному уравнению



По данным большинства литературных источников, этот анион устойчив в области $\text{pH} \sim 6$. При дальнейшем понижении pH возможна его димеризация:



и протонизация с образованием метавольфрамат-аниона:



По своей структуре метавольфраматы уже сходны с гетерополисоединениями и иногда рассматриваются как гетерополисоединения

водорода (два атома Н выполняют роль центрального гетероатома). Гетерополисоединения вольфрама образуются при подкислении водных растворов вольфраматов, содержащих также ионы или оксоионы других элементов (S, P, As и др.). Структура гетерополисоединений в течение долгого времени, особенно до применения к их исследованию рентгеноструктурных методов, оставалась спорной. В настоящее время установлено, что во всех кристаллических изо- и гетерополисоединениях, изученных рентгенографически, атомы вольфрама (или молибдена) находятся в центре октаэдров, образованных атомами кислорода. Переход от тетраэдрической координации, свойственной вольфраму в анионах нормальных вольфраматов, к октаэдрической в случае полианионов облегчается, очевидно, тем, что при протонировании атома кислорода в оксоанионе WO_4^{2-} происходит некоторое удлинение и ослабление связи W-O и некоторое увеличение ионного радиуса. Октаэдры WO_6 координируются между собой с обобществлением части атомов кислорода, соединяясь общей вершиной или ребром (но не гранью). Гетерополианионы, содержащие по 12 атомов вольфрама (так называемого насыщенного ряда), представляют собой совокупность четырех групп, каждая из которых состоит из трех октаэдров WO_6 с частично обобществленными атомами кислорода. Эти четыре группы (W_3O_{10}) сами образуют тетраэдр, и тетраэдрическая пустота в центре полианиона либо остается пустой, как в изополисоединениях, либо же в ней размещается гетероатом в гетерополисоединениях. В соответствии с такой структурой, общей формулой 12 вольфрамовых гетерополианионов будет $[X^{n+}(W_3O_{10})_4]^{(8-n)-}$, где X - n-зарядный центральный гетероатом. Эта формула определяет теоретическую основность гетерополикислот, тем большую, чем меньше заряд центрального гетероатома. Так, фосфорновольфрамовая кислота $[P^{5+}(W_3O_{10})_4]^{3-}$ должна быть трехосновой, кремневольфрамовая $[Si^{4+}(W_3O_{10})_4]^{4-}$ - четырехосновой, борвольфрамовая $[B^{3+}(W_3O_{10})_4]^{5-}$ - пятиосновой и т.д. Ранее имевшиеся соображения о более высокой основности гетерополикислот основывались на иной трактовке их структуры и на сведениях о получении высокозамещенных их солей (Никитина, 1962). Так, кремневольфрамовой кислоте приписывалась формула $H_8[Si(W_2O_7)_6]$, что определяло ее теоретическую 8-основность. Но рентгенографическое исследование растворов кремневольфрамовой кислоты показало наличие ионов $[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$, так что описанные в литературе более высокозамещенные соли ее представляют собой в действительности скорее всего смесь четырехзамещенных солей с нормальным вольфраматом.

Роль центрального гетероатома в гетерополисоединениях может выполняться различными, чаще всего небольшими многозарядными катионами. В некоторых случаях центральный гетероатом оказывается слишком велик для вхождения его в тетраэдрическую пустоту, и в этом случае можно ожидать, что гетерополисоединения с такими центральными атомами должны обладать структурой с октаэдри-

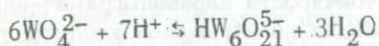
ческой пустотой в центре. Общая их формула может быть представлена как $[X^{n+}W_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$. Помимо гетерополисоединений насыщенного ряда с соотношением $X:W = 1:12$ известны и соединения ненасыщенных рядов с меньшим количеством атомов вольфрама, приходящихся на один центральный гетероатом, например 1:10, 1:9 или 1:6. Состав и структура таких "ненасыщенных" гетерополисоединений изучены еще менее полно. Во многих случаях, вероятно, ненасыщенные полианионы являются дву- или более ядерными. Составу гетерополисоединений 6-го ряда может быть приписана общая формула $[X^{n+}(WO_4)_6]^{(12-n)-}$.

Гетерополианионы, как и изополианионы, разлагаются сильными основаниями, но, в отличие от изополианионов, они вполне устойчивы и не деполимеризуются в сильнокислых растворах. Часто они сами являются сильными кислотами. Наличие в растворе центрального многозарядного гетероатома определяет большую электростатическую устойчивость гетерополианионов по сравнению с изополианионами. Известно также, что устойчивость гетерополианионов уменьшается с возрастанием атомного веса центрального гетероатома (при постоянном заряде), так что, например, в ряду 4-валентных элементов Si-Ge-Ti-Ce-Th. наиболее устойчивыми будут гетерополисоединения кремния, наименее устойчивыми - тория.

Известны и смешанные гетерополисоединения, в составе которых присутствуют одновременно лиганды вольфрама и молибдена, а также и лиганды еще какого-либо металла (чаще всего ванадия). Восстановление гетерополисоединений в растворе приводит к образованию так называемых церулеосоединений, окрашивающих растворы в интенсивно синий цвет. Природа и строение этих "сложных синей" действительно очень сложна и мало изучена. Установлено, что из каждых шести групп WO_3 здесь может быть восстановлен (до +5) только один атом вольфрама. При более глубоком восстановлении структура гетерополианиона разрушается.

Вышеизложенные краткие сведения об изо- и гетерополисоединениях показывают очень большую сложность строения и химии и далеко не достаточную изученность их даже в стандартных условиях. Видимо, еще более сложное строение имеют полианионы в водных растворах в связи с возможностью осуществления здесь дополнительных водородных связей. Формы полисоединений в растворе многочисленны и весьма разнообразны. Они весьма чувствительны к изменениям pH раствора. Равновесия между различными полианионными формами определены лишь в отдельных случаях. Практически всегда остается неизвестной степень гидратации и протонирования различных полианионных форм. Тем более неопределенны строение и равновесия между ними в условиях высоких температур, и, хотя имеются отдельные попытки расчетов равновесий между полианионными формами в условиях, соответствующих гидротермальным, пока такие расчеты могут в лучшем случае лишь качественно определить некоторые тенденции в растворах полисоединений вольфрама, проявляющихся с повышением температуры.

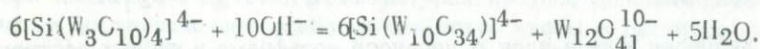
Помимо pH растворов и температуры равновесия в растворах полисоединений вольфрама зависят также и от общей концентрации растворенного вольфрама. Особый интерес для геохимии представляет существование некоторой предельной минимальной концентрации вольфрама, ниже которой полимеризация, по всей вероятности, практически не происходит ни при каких значениях pH. Показано (Яцимирский, Романов, 1965), что при концентрации вольфрама в растворе порядка $n \cdot 10^{-5}$ моль/л полимеризация незначительна и в растворе преобладают мономерные формы вольфрама при всех значениях pH. Также и по данным работы Шварценбаха и Мейера (Schwarzenbach, Meier, 1958) при общем содержании растворенного вольфрама ниже $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л при любых значениях pH раствора в нем присутствуют практически только мономерные анионы. Разбавление раствора приводит к тому, что образование полимерных анионов с понижением концентрации вольфрама происходит при все более низких значениях pH. Так, по Дункану и Кеперту (Duncan, Kepert, 1961), в 1-молярном растворе Na_2WO_4 полимеризация начинается еще в щелочной (!) среде, при pH раствора около 8, а при концентрации вольфрама 10^{-3} моль/л — только при pH около 4. Этими авторами при изучении первой стадии изополимеризации вольфрама



было найдено также, что относительная концентрация $[\text{WO}_4^{2-}]$ в растворе, т.е. отношение $[\text{WO}_4^{2-}]/[\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}]$, возрастает с разведением раствора при постоянном общем содержании растворенного вольфрама.

В упомянутых работах исследовались растворы изополисоединений, а каких-либо данных о влиянии степени разбавления раствора на степень деполимеризации гетерополисоединений не имеется. Между тем есть основания полагать, что по отношению к разбавлению растворы гетерополисоединений окажутся значительно устойчивее изополисоединений, так же как и по отношению к действию щелочей и к повышению температуры.

При титровании растворов гетерополикислот щелочами первые эквиваленты щелочи не нарушают целостности гетерополианиона, расходуясь на замещение солеобразующего водорода. Но и более глубокое воздействие щелочами далеко не сразу ведет к разрушению гетероаниона. По данным В.И. Спицына и Г.В. Космодемьянской (1968), в 0,0167 М растворе кремневольфрамовой кислоты при pH 6 происходит преобразование аниона насыщенного ряда в анион "ненасыщенный":



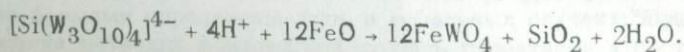
При дальнейшем повышении щелочности раствора гетерополианион подвергается еще более глубоким преобразованиям, но даже при pH=11,6, по данным указанной выше работы, полного разрушения гетерополианиона еще не наступает. Экспериментальные данные по изучению процесса взаимодействия Na_2HPO_4 и Na_2WO_4 позволяют

полагать также, что ионы HPO_4^{2-} и WO_4^{2-} взаимодействуют друг с другом, образуя комплексный анион ещё в щелочной области, при $\text{pH} \approx 8-9$, возможно, за счет образования водородных связей. В целом при постепенном понижении pH раствора смеси NaHPO_4 и Na_2WO_4 происходит последовательное образование сначала двойных солей, затем ненасыщенных полианионов, затем - насыщенных. При $\text{pH} = 7,2$ отношение $\text{P}:\text{W}$ в кристаллическом продукте равно 1:3, а насыщенный фосфоровольфрамат образуется при $\text{pH} \sim 2,3$ (Гринберг, 1971). Наконец, известно, что в производственных процессах (получение вольфрамовой кислоты или "искусственного шеелита" CaWO_4), где стремятся избежать образования полианионов, снижающих выход продукта, для разрушения полианионов растворы приходится длительное время кипятить с избытком щелочи для перевода вольфрама в нормальный вольфрамат (Меерсон, Зеликман, 1955).

И по отношению к возрастанию температуры гетерополианионы вольфрама, видимо, более устойчивы, чем изополианионы. Во всяком случае в наших опытах было установлено, что растворы кремневольфрамовой кислоты при нагревании по меньшей мере до 300°C (в запаянных кварцевых ампулах) не обнаруживали никаких признаков необратимых изменений, тогда как подкисленные растворы NaWO_4 (в области pH , соответствующей устойчивости паравольфрамат-аниона) располагались с выделением осадка вольфрамовой кислоты уже при $T = 200^\circ\text{C}$, а возможно, и ниже.

Следует считать, что основной интерес с геохимической точки зрения могут представлять не изополивольфраматы, а гетерополисоединения вольфрама, а среди них в первую очередь - кремневольфраматная кислота и ее соли, поскольку кремнезем, несомненно, должен являться постоянным компонентом природных рудоносных растворов.

Возможность переноса вольфрама в виде его гетерополисоединений, прежде всего с кремнием в роли центрального атома, уже давно предполагалась некоторыми исследователями. В.С. Мясников (1941) воспроизвел образование CaWO_4 при взаимодействии раствора кремневольфраматной кислоты с карбонатом кальция. И.Г. Магачьян (1955) полагал, что растворение кремнезема в щелочных растворах вольфраматов приводит к образованию кремневольфраматов щелочных металлов и в этой форме осуществляется перенос вольфрама в гидротермальную стадию. К.И. Чичинадзе (1945) объяснял образование ферберита в эпитермальных антимонит-вольфрамитовых месторождениях разложением комплексных гетерополианионов:

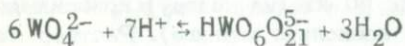


В недавнее время идея о переносе вольфрама в кислых растворах в форме гетерополисоединений и об образовании вольфрамовых минералов при постепенной нейтрализации рудоносных растворов (например, при взаимодействии их с вмещающими породами) и разрушении полианионов обсуждалась в работе Гундлаха и Торманна (Gundlach, Thormann, 1960). В проведенных ими опытах изучалась ус-

тойчивость растворов кремневольфрамовой кислоты (с концентрацией 1,4; 0,14 и 0,014%) при нагревании их в запаянных кварцевых ампулах в присутствии избыточных количеств солей Fe^{2+} и Ca^{2+} . Для предотвращения окисления Fe^{2+} пробирки перед опытами продували азотом. Было установлено, что при нагревании этих растворов до $200^{\circ}C$ ($P=16$ атм) образования осадков вольфраматов не происходило, растворы оставались чистыми и прозрачными. Опыты при более высоких температурах ими не проводились. Один из выводов авторов сводился к тому, что при переносе вольфрама в форме гетерополикремневых соединений, совместно с Fe^{2+} или Ca^{2+} , для осаждения рудных минералов вольфрама необходима нейтрализация растворов. Однако распространение этого вывода на процессы, протекающие при более высоких температурах ($300-400^{\circ}C$), спорно.

Двумя основными факторами, ограничивающими возможность существования гетерополисоединений вольфрама в природных условиях, являются: 1) общая достаточно низкая концентрация вольфрама в рудоносных растворах, которая оценивается на основании общих и косвенных соображений величиной, близкой к тому предельному порогу ($n \cdot 10^{-5}$ моль/л), ниже которого при обычных температурах полимеризация (по крайней мере изополимеризация) не происходит. Конечно, при этом следует иметь в виду, что порог концентраций вольфрама, ниже которого гетерополисоединения неустойчивы, очевидно, более низок, чем изополисоединений, а кроме того, нельзя полностью отрицать возможность существования гидротермальных растворов с концентрацией вольфрама выше, чем величина 10^{-5} моль/л, так как эта последняя все-таки весьма предположительна; 2) повышение температуры, которое бесспорно способствует деполимеризации, так что для высокотемпературных водных растворов возможность нахождения в них вольфрама в форме гетерополисоединений может оказаться вообще сомнительной.

Влияние температуры на процесс деполимеризации по отношению к реакции



было установлено в уже упоминавшейся работе Дункана и Кеперта. При повышении температуры от 17 до $35^{\circ}C$ при постоянном pH раствора и общей концентрации вольфрама в нем было обнаружено возрастание концентрации мономера WO_4^{2-} . В связи с экзотермическим характером процесса полимеризации можно предполагать, что при достаточно высоких температурах процесс деполимеризации окажется достаточно интенсивным для того, чтобы в растворе создавались значительные концентрации мономера WO_4^{2-} и при достаточно высокой кислотности растворов. В этом случае можно ожидать кристаллизации гидротермальных вольфраматов ($CaWO_4$, $MnWO_4$, $FeWO_4$) при значительно более низких pH растворов, чем это происходит при низких температурах (до $200^{\circ}C$). Для иллюстрации такой возможности нами были проведены опыты по изу-

чению взаимодействия растворов кремневольфрамовой кислоты $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$ в присутствии солей Ca^{2+} и Mn^{2+} в условиях более высоких температур (300–350°C), чем в опытах Гундлаха и Торманна. Растворы кремневольфрамовой кислоты с концентрацией 15 мг/мл W вместе с 2-кратным (к стехиометрическому) количеством солей $CaCl_2$ или $MnCl_2$ помещались в запаянные кварцевые пробирки, а сами пробирки – в автоклав, где создавалось давление водяных паров, компенсирующее давление раствора внутри пробирок и предохраняющее их от разрыва. Высокая концентрация вольфрама в растворе была необходима для получения весомых количеств синтетизированных вольфраматов. В различных опытах начальный pH растворов варьировал от 1,0 до 5,0, что достигалось введением в раствор рассчитанных количеств NaOH. На холоду при сливании растворов кремневольфрамовой кислоты с растворами солей Ca^{2+} или Mn^{2+} все растворы оставались чистыми и прозрачными. Было подтверждено также, что при нагревании до 200°C, так же как и в опытах Гундлаха и Торманна, образования осадков вольфраматов не происходит. Однако во всех опытах, проведенных при $T=300^\circ C$, там, где начальный pH раствора составлял 3,0–5,0, образовались осадки, и в тем больших количествах, чем выше был исходный pH раствора. При pH=2 (начальный) количество образовавшегося осадка было крайне незначительным, при pH=1 осадок вовсе не образовывался. Во всех случаях эти осадки представляли собой смесь $CaWO_4$ (или $MnWO_4$) с H_2WO_4 . Последняя легко растворялась в щелочи, $CaWO_4$ представлял собой мелкокристаллический (около 0,05 – 0,1 мм) препарат округлых, изометрических зернышек (ясно выраженные грани не наблюдались), $MnWO_4$ был представлен прекрасно ограненными кристалликами медово-желтого цвета, таблитчатого габитуса, со средним размером 0,15–0,20 мм. В опытах с одновременным присутствием в растворе и Ca^{2+} , и Mn^{2+} установлено было образование только $MnWO_4$.

Во всех случаях в процессе проведения опытов происходило понижение pH растворов и конечный pH их (на холоду) приближался к величине около 1,5 (или даже несколько меньше). Раствор же с исходным pH (до опыта) = 1,0, где образования осадка вольфраматов не происходило, сохранялся без изменений. Таким образом, при $T=300^\circ C$ и pH раствора 1,5 деполимеризация кремневольфрамовой кислоты ведет к образованию мономерных форм вольфрама WO_4^{2-} в количествах, достаточных для осаждения его солями Ca^{2+} и Mn^{2+} , а также, видимо, растворенной H_2WO_4 , осаждающейся при охлаждении в виде вольфрамовой кислоты. Несколько иная картина наблюдалась в опытах, где использовались растворы со значительно более низкой концентрацией вольфрама (0,15 мг/мл, $\sim 10^{-3}$ моль/л) и кальция. Видимого осадка здесь не образовалось, и лишь при большом увеличении под микроскопом можно было видеть множество микроскопических, идеально ограненных (октаэдры) кристалликов $CaWO_4$, флотирующихся на поверхности раствора; образования осадка H_2WO_4 в этом случае не наблюдалось.

Проведенные опыты показывают принципиальную возможность кристаллизации гидротермальных вольфрамов, в том числе и шеелита, из растворов с весьма высокой кислотностью (вплоть до pH ~1,5), так как даже при очень высокой концентрации вольфрама деполимеризация кремневольфрамат-аниона при высоких температурах (300°C и выше) весьма интенсивна. Совместное действие обоих факторов - повышения температуры и снижения общей концентрации растворенного вольфрама - будет способствовать более полному переходу вольфрама в мономерные анионные формы. При тех значениях pH, которые по сегодняшним данным отвечают условиям образования эндогенных вольфрамовых минералов в основных типах месторождений (грейзеновые, скарновые), существование полимерных (в том числе и гетеро) анионов оказывается, таким образом, достаточно маловероятным. Поэтому представление в целом о возможности переноса вольфрама в виде силиковольфраматов или каких-либо других гетерополианионов приложимо, видимо, лишь к ограниченному кругу вольфрамовых месторождений, образующихся при относительно низких температурах и высокой кислотности рудообразующих растворов. К таким месторождениям, возможно, относятся эпitherмальные ферберитовые месторождения Боливии (Alfeld, 1938), для которых характерны парагенезис ферберита с каолинитом и каолинизация вмещающих пород, или некоторые месторождения антимонит-ферберит-киноварной формации. Последний парагенезис, однако, может быть и следствием совмещения в пространстве разновременных и разнотемпературных ассоциаций, причем ферберит является относительно высокотемпературным. В этом случае круг объектов, где можно было бы предполагать перенос вольфрама в виде гетерополисоединений, еще более сужается.

Нами сообщалось ранее об установлении факта существенного (в 3-4 раза) увеличения растворимости H_2WC_4 в солевых растворах KCl в присутствии кремнекислоты (Брызгалин, Пискарева, 1971). Последующие наши опыты показали, что в связи с очень плохой сходимостью результатов это нельзя сейчас считать доказанным.

ФТОРКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВОЛЬФРАМА КАК ОДНА ИЗ ВЕРОЯТНЫХ ФОРМ ЕГО ПЕРЕНОСА

Возможность существования полимерных соединений вольфрама в природных гидротермальных растворах еще более ограничена в тех случаях, когда вольфраму в процессе его переноса сопутствует фтор. Как показывают геолого-минералогические наблюдения, взаимосвязь вольфрама и фтора в месторождениях различных генетических типов (и прежде всего, конечно, в грейзеновых вольфрамитовых месторождениях) является обычной и типичной. Как уже отмечалось, простые галоидные и оксигалоидные соединения вольфрама из-за своего отношения к воде (чрезвычайно легкая гидролизуемость) не могут претендовать на серьезную роль в гидротермальном процессе. Значитель-

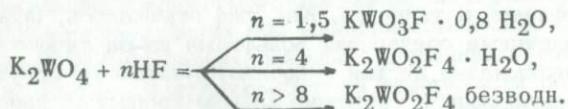
но более интересны с геохимической точки зрения соединения, в которых галоген (фтор или хлор) выступает в качестве лигандов, замещающих кислород в оксоанионе WO_4^{2-} . Примером этого может служить анион $[WO_2Cl_4]^{2-}$, образующийся в очень сильно солянокислых средах, или анионы $[WOC1_5]^{2-}$ и $[WOC1_4]^{2-}$, получаемые при восстановлении крепких солянокислых растворов вольфрама. Но если хлорпроизводные вольфрама устойчивы лишь при очень низких значениях pH растворов и при больших избытках замещающего лиганда (Cl^-), то для фторкомплексных соединений вольфрама вероятность их существования в природных условиях намного выше. Фторвольфрамовые и фторомолибденовые комплексные соединения устойчивы при менее низких значениях pH и образуются в растворе при достаточно низких значениях концентрации замещающего лиганда - фтора.

Фторкомплексные соединения молибдена в водных растворах (MoO_3F^- и $MoO_2F_2^{2-}$) установлены при концентрации молибдена $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и фтора от $0,8 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л при стандартных условиях и постоянном значении pH=3. Данные об образовании в растворах фторовольфрамового аниона WO_3F^- имеются в работе К.Б. Яцимирского, К.Е. Прика (1964).

Оксофторосоединения вольфрама (и молибдена) могут быть получены разными путями: взаимодействием нормальных вольфраматов щелочных металлов с плавиковой кислотой, добавлением растворов щелочных фторидов к растворам трехокси вольфрама в плавиковой кислоте и, наконец, растворением вольфрамовой кислоты в растворах бифторидов щелочных металлов при нагревании. Во всех случаях при использовании водных растворов образуются соединения, в которых в исходном оксоанионе WO_4^{2-} замещены фтором не более чем два атома кислорода, что указывает на значительную прочность "вольфрамиловой" группы WO_2^{2+} . Полное замещение кислорода на фтор может быть достигнуто только при использовании безводной HF.

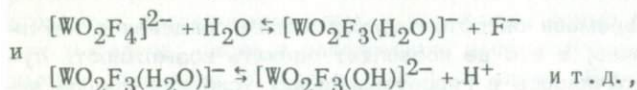
Состав образующихся в водных растворах оксофторосоединений вольфрама (оксофторовольфраматов) зависит от соотношения компонентов в растворе. Согласно литературным данным (Schmitz-Dumont, Orgengoff, 1954; Буслаев, Давидович, 1965), в системе $KF - WO_3 - H_2O$ может быть получена единственная соль состава

$K_2WO_3F_2 \cdot H_2O$ (аналогичная система с MoO_3 сложнее, и здесь могут быть получены соли разного состава). При взаимодействии плавиковой кислоты с вольфраматом калия образуются соединения $KWO_3F \cdot 0,8 H_2O$; $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ и $K_2WO_2F_4$ безводный, а в большом избытке плавиковой кислоты - также соль состава $K_2WO_2F_4 \cdot KHF_2$. Соединение $KWO_3F \cdot 0,8 H_2O$ растворяется в плавиковой кислоте, и при упаривании кристаллизуется соль $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$. Общая зависимость состава кристаллических фаз от соотношения компонентов в растворе может быть представлена следующей схемой:



Любопытно, что, как и в случае полисоединений, прямой аналогии между фторкомплексными соединениями вольфрама и молибдена нет. Так, при перекристаллизации солей состава $K_2MeO_2F_4 \cdot H_2O$ ($Me=W, Mo$) в плавиковой кислоте вольфрам образует безводную соль того же состава, а молибден – сложное полимерное соединение состава $K_{10}Mo_6O_{11}F$. Таким образом, как это показано специальным исследованием (Jander, Fiedler, 1961), замещение кислорода на фтор препятствует анионной полимеризации вольфрама и во фторидных растворах существуют только его мономерные фторзамещенные формы. Наиболее устойчивы в водных фторидных растворах анионы $[WO_2F_4]^{2-}$, гидролиз более высокозамещенных (фтором) солей приводит к образованию того же аниона. Соединение $K_2WO_2F_4$ является солью тетрафтороксивольфрамовой кислоты $H_2WO_2F_4$, которая в отличие от кислоты вольфрамовой H_2WO_4 довольно сильная. Структура солей тетрафтороксивольфрамовой кислоты не изучена, но, очевидно, в основе ее находятся октаэдрические группы WO_2F_4 . Важно, что при перекристаллизации из воды соли не претерпевают изменений. Растворимость $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ при $25^\circ C$ (Буслаев, Давидович, 1965) около 6,5%, причем она значительно возрастает с температурой.

В водных разбавленных растворах оксофторовольфрамовых устанавливаются гидратационные и кислотно-основные равновесия вида



т.е. происходит "вымывание" замещающего лиганда водой с последующей лабильзацией протона воды во внутренней сфере комплекса, чем и определяется кислая реакция растворов оксофторовольфрамовых. Конечным продуктом гидролиза их должна являться, очевидно, вольфрамовая кислота, а гидролиз может быть подавлен введением в раствор избыточной концентрации замещающего лиганда (фтора). Более подробно и количественно эти равновесия не изучены.

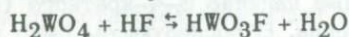
Таким образом, общие химические свойства щелочных солей фторовольфрамовых кислот (хорошая и повышающаяся с ростом температуры растворимость в воде, устойчивость аниона $[WO_2F_4]^{2-}$ в водном растворе) делают возможной постановку вопроса об их существовании и в природных гидротермальных условиях. В 1967 г. нами (Брызгалин, 1967) была изучена растворимость H_2WO_4 во фторидных растворах (KF и KHF_2) при высоких температурах и давлениях ($T=300-500^\circ C$ и $P=80-600$ атм). Опыты проводились в автоклавах с платиновыми пробирками-вкладышами. Было установлено, что во фторидных растворах достаточно высокой концентрации происходит полное растворение вводимой в пробирку навески H_2WO_4 (около 0,5 г), для чего в растворе необходимо наличие 3–4-кратного (против стехиометрического) избытка фторида. В последующем было подтверждено, что растворы $K_2WO_2F_4$ при нагревании в автоклавах до $400^\circ C$ (и давлении насыщенного пара) не претерпевают необратимых изменений (образование осадка H_2WO_4 и т.п.) при наличии ука-

занного избытка фторида. Эти опыты позволили нам предположить, что оксофторвольфрамовые соединения могут рассматриваться как возможная форма переноса вольфрама гидротермальными растворами, и прежде всего при образовании вольфрамитовых месторождений, связанных с грейзеновой формацией, где фтор является обычным компонентом руд и околорудных измененных пород (Брызгалин, 1967; Студеникова и др., 1972). Одновременно аналогичная гипотеза была высказана и Д.О. Онтоевым (1967). На основании изучения распределения фтора, серы и щелочных металлов в зонах околорудных метасоматитов сульфидно-вольфрамитовых месторождений Забайкалья Д.О. Онтоевым было установлено, что максимальные концентрации фтора и серы приурочены, как правило, к внутренним зонам околорудных метасоматитов и совпадают с зонами, характеризующимися максимальной величиной отношения K/Na . По его мнению, эти данные указывают на одновременный привнос растворами фтора, серы и кальция при образовании этих месторождений. Д.О. Онтоев считает поэтому, что перенос вольфрама осуществлялся здесь предположительно в форме сложных галогенид-гидросульфидных, оксигалогенид-гидросульфидных и других комплексных соединений, где кислород оксоаниона WO_4^{2-} одновременно замещается разными лигандами F^- , Cl^- или HS^- .

К настоящему времени оксофторвольфрамовые соединения изучены явно недостаточно, и это не позволяет оценить возможность существования и устойчивость в гидротермальных условиях предлагаемых Д.О. Онтоевым соединений с многозамещенными лигандами. К тому же, как известно, сульфидная минерализация в месторождениях вольфрамит-сульфидной формации является более поздней по отношению к собственно вольфрамитовой, так что нет и необходимости в признании одновременного переноса сульфидной серы совместно с вольфрамом и фтором в виде какого-либо единого комплексного соединения.

Существование комплексных оксофторвольфрамовых щелочных металлов в природных условиях лимитируется еще, видимо, тем, что анион $[WO_2F_4]^{2-}$ разрушается солями кальция со связыванием фтора во флюорит, тогда как соли двухвалентных Fe^{2+} и Mn^{2+} в интервале $pH=2-5,5$ (т.е. вплоть до начала осаждения вольфрамов железа и марганца) осадков с разбавленными растворами не образуют. Резко различное отношение растворов оксофторвольфрамовых по отношению к катионам Fe^{2+} и Mn^{2+} , с одной стороны, и Ca^{2+} — с другой, является, по-видимому, одной из весьма действенных причин, определяющих концентрацию вольфрама в грейзеновых месторождениях в форме вольфрамита, а не шеелита. На возможную роль фтора в этом отношении уже указывалось ранее (Коржинский, 1962).

Данные по равновесию



при $25^\circ C$ содержатся в работе К.Б. Яцимирского и К.Е. Прика (1964). В других работах (Иванова, Ходаковский, 1968; Студеникова и др., 1972) на основании ориентировочных расчетов с использованием

этих данных показано, что при повышении температуры устойчивость аниона WO_3F^- будет зависеть главным образом от концентрации фтора в растворе и в гораздо меньшей степени - от pH среды. Предсказывается также некоторое расширение поля устойчивости этого аниона с повышением температуры в сторону больших значений pH, что увеличивает вероятность существования фторовольфраматовых анионов в условиях, отвечающих обычным значениям pH гидротермальных растворов. В противоположность этому в работе С.А. Коренбаума (1970) возможность существования комплексных оксофторовольфраматовых соединений в гидротермальных условиях в сущности отрицается. По мнению этого автора, реакции с участием оксофторовольфраматов имеют место только при низких температурах, а при 200°С и выше в реакциях принимают участие "только вольфрамовая и фтористоводородная кислоты". Согласно расчетам, приводимым в этой работе, образование, например, иона WO_3F^- при 400°С возможно лишь при концентрациях фтора, больших чем 1 моль/л. Поскольку принятые в этой работе значения термодинамических констант HWO_3F и WO_3F^- основаны на весьма косвенных соображениях, трудно получить из этих расчетов количественные оценки.

В заключение следует заметить, что фторкомплексные (или гидроксифторкомплексные) соединения еще ранее были предложены некоторыми исследователями как возможная форма переноса ряда других металлов, часто и закономерно ассоциирующих с вольфрамом, а именно, бериллия (Соболев, 1964) и олова (Барсуков, Курильчикова, 1966). Гипотеза о переносе олова в форме гидроксофторостанатов легла в основу поискового метода, разработанного Вал.Л. Барсуковым и А.М. Волосовым (1967). Имеются и первые сведения о применении аналогичных методов для поисков вольфраматовых месторождений. Как сообщается в работе Б.С. Камышова и др. (1971), в Казахском филиале ВИРГа разработаны аппаратура и методика для нейтронно-активационного определения фтора, которые и были опробованы на некоторых вольфраматовых месторождениях Казахстана. Были установлены четкие ореолы фтора над рудными телами, и, по заключению авторов, данная методика с успехом может использоваться при поисках вольфраматовых месторождений. Конечно, основанные на фторометрической съемке, не могут претендовать на универсальность, так же как и вероятность переноса вольфрама в виде фторкомплексных соединений относится, очевидно, лишь к некоторым определенным генетическим типам месторождений. В работе В.Ф. Белоголова и др. (1971), где обсуждаются геохимические поисковые признаки на вольфрам на примере ряда месторождений Бурятской АССР, сообщается, что для молибденит-вольфрамитовых штокверковых и жильных месторождений с многокомпонентным составом руд (Mo, Sn и др.), связанных с мезозойскими гипабиссальными интрузиями, отличительной особенностью и руд и ореолов является их повышенная фтороносность. Для другой группы месторождений, более древних по возрасту (кварц-шеелитовые, скарновые, реже кварц-вольфрамитовые), фтор малохарактерен для руд и ореолов.

Во всяком случае как широкое развитие фтора в ряде генетических типов вольфрамовых месторождений, с одной стороны, так и возможность образования в водных фторидных растворах легкорастворимых и геохимически подвижных фторкомплексных соединений вольфрама — с другой, вызывают необходимость более основательного и детального изучения этих соединений как вероятных форм переноса вольфрама и прежде всего получения количественных данных, характеризующих состав и устойчивость фторкомплексов вольфрама в зависимости от общего содержания фтора в растворе, температуры и pH.

СВЯЗЬ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ВОЛЬФРАМОВЫХ МИНЕРАЛОВ С УСЛОВИЯМИ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

В заключение рассмотрим некоторые данные, касающиеся связи вещественного состава гидротермальных вольфрамовых руд с условиями их образования.

Если в отношении шеелита условия его осаждения в природе за счет заимствования кальция из вмещающей среды в непосредственной близости к месту рудоотложения представляются сейчас вполне достоверными, то значительно меньше определенности в этом вопросе относительно кристаллизации вольфрамита. Вольфрамит, являющийся важнейшей формой концентрации вольфрама, в частности в грейзеновых и кварцево-жильных месторождениях, образует изоморфный ряд $\text{FeWO}_4 - \text{MnWO}_4$ с неограниченной взаимной смесимостью компонентов. Состав природных вольфрамитов (отношение Fe/Mn) подвержен очень широким колебаниям не только от региона к региону и от месторождения к месторождению, но и в пределах одного рудного тела и даже в пределах отдельных монокристаллов; в природе встречаются и практически чистый ферберит (около 100% FeWO_4) и практически чистый гюбнерит (MnWO_4).

Неясно, в какой степени железо и марганец, необходимые для осаждения вольфрамита, могут заимствоваться из вмещающих пород и в какой привносятся рудообразующими растворами совместно с вольфрамом. Образование вольфрамитовых месторождений в результате деятельности гидротермальных растворов с более высокой кислотностью, чем в случае скарново-шеелитовых месторождений, а также значительная роль фтора в этих растворах в принципе обеспечивают возможность совместной и одновременной транспортировки железа и марганца с вольфрамом. Не вполне ясны причины, обуславливающие значительные колебания состава вольфрамитов (отношение Fe/Mn). Литературные данные по этому вопросу достаточно противоречивы.

Еще В.К. Котульский (1926) отмечал, что более ранний (и более высокотемпературный) вольфрамит обогащен ферберитовой составляющей, и, по его мнению, понижение температуры кристаллизации вольфрамита способствует повышению его марганцовистости. Это в принципе соответствует известному положению В.Гольдшмидта о том, что при изовалентном изоморфизме более низкотемпературные

42

генерации минерала обогащаются ионами большего размера. С другой стороны, Н.А. Смольяниновым установлено, что в ряде месторождений Забайкалья, характеризующихся общей повышенной марганцовистостью и содержащих такие минералы, как родохрозит и спессартин, отмечается обратная зависимость — более высокотемпературные генерации вольфрамита обогащены гюбнеритовой составляющей, что определяется стремлением избыточного компонента (MnO) выделяться в первую очередь. Очевидно, что причины, вызывающие широкие колебания состава вольфрамитов, многообразны и не могут быть сведены к какой-либо одной.

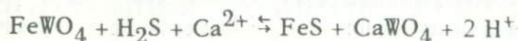
Ряд исследователей отводит решающую роль в этом отношении температуре образования вольфрамитов. При этом, однако, различными авторами устанавливаются тенденции, прямо противоположные, т.е. более высокотемпературным компонентом считается то MnO , то FeO . В последнее время в связи с развитием термобарометрических методов исследования минералов было установлено, что каждому рудному минералу, как правило, присущ определенный и достаточно узкий интервал температур его кристаллизации, так что в определенном смысле можно утверждать, что кристаллизация рудного минерала происходит практически в изотермических условиях. В этом случае не приходится считаться с температурой как фактором, влияющим на состав (отношение Fe/Mn) вольфрамита. Тем не менее выяснение влияния температуры (при прочих равных условиях) на состав кристаллизующихся железо-марганцевых вольфрамитов желательно было бы выявить. Нами были проведены при различных температурах опыты по гидротермальному синтезу железо-марганцевых вольфрамитов из кислых растворов (кремневольфрамовая кислота), содержащих равные количества солей Fe^{2+} и Mn^{2+} . Опыты проводились в запаянных кварцевых ампулах при температурах 300, 350 и 400° С. Концентрация вольфрама в рабочем растворе составляла 16,2 мг/мл, Fe^{2+} и Mn^{2+} присутствовали в растворе в небольшом избытке по отношению к вольфраму. Образование мелкокристаллических (0,01 — 0,03 мм) удлиненных, игольчатых кристаллов железо-марганцевых вольфрамитов происходило (в условиях опытов) и при низких начальных значениях рН рабочего раствора вследствие процессов деполимеризации кремневольфрама-аниона. Результаты опытов показали, что с понижением температуры содержание марганца в синтезированных образцах снижается. Если при $T=400^{\circ}C$ отношение Fe/Mn в твердой фазе практически равно этому отношению в растворе, то при 300° С был получен препарат, отвечающий по составу практически чистому фербериту (Студеникова и др., 1972). Аналогичный вывод был сделан также и Г.Ф. Ивановой (Студеникова и др., 1972) на основании расчетов коэффициентов сокристаллизации $FeWO_4$ и $MnWO_4$ как компонентов с неограниченной взаимной смесимостью. Согласно этим данным, при постоянном отношении активностей Fe^{2+} и Mn^{2+} в растворе содержание марганца в вольфрамите с понижением температуры кристаллизации должно уменьшаться. Этот вывод справедлив, однако, лишь для случая кристаллизации вольфрамита из растворов, в которых сохра-

няется постоянство отношений активностей Fe^{2+} и Mn^{2+} в течение процесса кристаллизации. При кристаллизации же из "замкнутой" порции раствора (в изотермических условиях) следует ожидать, что более поздние генерации вольфрамита будут несколько обогащаться марганцем. Следует отметить, что в месторождениях вольфрамит-антимонит-киноварной формации, которые до самого последнего времени считались низкотемпературными, вольфрамит, как правило, представлен именно ферберитом с низким и очень низким содержанием марганца.

Помимо температуры и общего соотношения Fe/Mn в рудообразующих растворах на состав железо-марганцевых вольфрамитов оказывают влияние и другие факторы, и роль их, возможно, еще более значительна. И.В. Булдаков (1971) на основании изучения вольфрамитов редкометаллических месторождений Центрального и Западного Казахстана интерпретирует результаты своих наблюдений как доказательство того, что обогащенные гюбнеритовой составляющей вольфрамиты образовались в более щелочной среде, при более высоких значениях pH растворов. Этот вывод соответствует и нашим экспериментальным данным (Студеникова и др., 1972), где по методике, аналогичной описанной выше, были синтезированы железо-марганцевые вольфраматы из одинаковых по составу растворов и при постоянной (350 С) температуре, но с различным начальным значением pH (1,5 и 3,0). При начальном pH=1,5 был получен практически чистый ферберит $FeWO_4$, в менее кислой среде при начальном pH=3,0 был получен вольфрамит с соотношением $Fe:Mn=1,5:1$. По геологическим наблюдениям (Иванова, Максимюк, 1971) вольфрамит в некоторых грейзеновых месторождениях цинвальдит-топазового типа, формирующихся, очевидно, в условиях повышенной кислотности, представлен высокожелезистой разновидностью (12-15% $MnWO_4$). Если будет окончательно доказано, что ферберит в месторождениях ферберит-антимонит-киноварной формации является относительно высокотемпературным минералом, то его состав (низкое содержание марганца) должен свидетельствовать о повышенной кислотности вольфрамоносного раствора.

Достаточно очевидным и важным, наконец, должно быть влияние парциального давления H_2O на состав вольфрамитов. Повышение в растворах активности сульфидных ионов в связи с преимущественным связыванием железа (а не марганца) в сульфиды должно способствовать повышению содержания гюбнеритовой составляющей в вольфрамитах. Это подтверждается экспериментальными и термодинамическими данными по равновесиям ферберит - пирит и др. (Коренбаум, 1970; Колонин, Широнослова, 1970, 1972). Те же причины объясняют и наблюдавшиеся В.К. Денисенко (1971) факты зависимости состава вольфрамитов от степени "железистости" сульфидного парагенезиса, т.е. в парагенезисе с богатыми железом сульфидами развиваются преимущественно гюбнеритовые разновидности вольфрамитов, поскольку марганец в природных условиях практически не образует сульфидных минералов. Роль парциального давления H_2S (или актив-

ностей сульфидных ионов в гидротермальных растворах) может проявляться и в более общей форме, регулируя вообще образование шеелитового или вольфрамитового оруденения. Еще в 1962 г. (Орлов, 1962) ориентировочным расчетом константы равновесия реакции



было показано, что в нейтральной или слабощелочной среде при 300°С равновесие достигается уже при $P_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-7},5$ атм, так что ассоциация шеелит-сульфид железа оказывается устойчивой при очень низких парциальных давлениях H_2S . Повышение кислотности среды при постоянной температуре должно сдвигать равновесие в сторону образования вольфрамита. Все это хорошо подтверждается и геологическими наблюдениями, устанавливающими, в частности, обычный факт замещения вольфрамита ассоциацией шеелит-сульфиды в поздние стадии формирования вольфрамитовых месторождений. Известны, правда, и случаи, когда шеелит в грейзеновых месторождениях является первичным минералом. Интересные случаи замещения его вольфрамитом описаны О.Д. Левицким (1939). В то же время шеелит в скарновых месторождениях часто находится в сильножелезистых сульфидных парагенезисах, вплоть до ассоциации пирротин-шеелит.

* * *

Из материалов, приведенных в данной главе, следует, что несмотря на большую сложность химии водных растворов вольфрама, круг его химических соединений, удовлетворяющих требованию устойчивости в условиях гидротермального процесса, в сущности очень ограничен.

1. Так, галоидные и оксигалоидные соединения вольфрама (типа $\text{W}\Gamma_6$, $\text{W}\text{O}\Gamma_4$ и $\text{W}\text{O}_2\Gamma_2$, где Γ - F или Cl) в силу своей чрезвычайно легкой гидролизуетости не могут быть участниками собственно гидротермального процесса. Летучесть гидроксида $\text{W}\text{O}_2(\text{OH})_2$ при температурах, свойственных гидротермальному процессу, слишком низка.

2. Решающее влияние на форму нахождения вольфрама в гидротермальных растворах оказывает, естественно, общий химический состав растворов, и прежде всего наличие в них химических элементов, образующих с вольфрамом легкорастворимые и подвижные комплексные соединения. Основываясь на данных по растворимости $\text{H}_2\text{W}\text{O}_4$ во фторидных растворах и учитывая достаточно постоянную связь вольфрама и фтора в месторождениях грейзенового типа, мы считаем фтор-комплексные соединения вольфрама (соли аниона $\text{W}\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$) наиболее вероятной формой переноса вольфрама при образовании оруденения данного типа.

3. Но и в отсутствие элементов-комплексобразователей растворимость $\text{H}_2\text{W}\text{O}_4$ в водно-солевых растворах (даже умеренных и низких концентраций) достаточно высока и обеспечивает возможность переноса вольфрама в количествах, достаточных для образования рудных тел. В зависимости от ряда конкретных условий (T , P , pH) в растворах будут преобладать те или иные растворенные его формы.

4. На основании многочисленных геолого-минералогических наблюдений и ряда экспериментальных данных, свидетельствующих об образовании шеелита в месторождениях скарнового типа в результате деятельности растворов несколько повышенной щелочности, наиболее вероятной формой переноса вольфрама в скарново-рудном процессе представляется вольфрамат-анион WO_4^{2-} . Образование шеелита является процессом обменного взаимодействия между Na^+ рудоносных растворов и Ca^{2+} вмещающей среды. В еще большей степени перенос вольфрама в форме вольфрамат-аниона вероятен для месторождений альбитит-шеелитовой формации.

5. При образовании вольфрамитовых месторождений в условиях более высокой кислотности растворов и в отсутствие фтора перенос вольфрама может осуществляться наряду с формой WO_4^{2-} , вероятно, также и в форме HWO_4^- . Количественные взаимоотношения между ними определяются P - T условиями процесса. Повышение температуры при относительно невысоких давлениях должно благоприятствовать устойчивости HWO_4^- , и наоборот. Возможность переноса вольфрама в форме растворенной недиссоциированной H_2WO_4 , по нашему мнению, маловероятна и может быть свойственна разве только процессам, проходящим в условиях высоких температур, низких давлений и при общей низкой минерализации рудоносных растворов.

6. Круг геологических объектов, где можно допускать возможность переноса вольфрама в форме гетерополисоединений (главным образом силиковольфраматов), также, видимо, незначителен. Их существованию в гидротермальных условиях препятствуют как высокие температуры, так и низкие валовые концентрации вольфрама в растворе. Но для некоторых типов месторождений, предположительно образующихся в низкотемпературных условиях, следует учитывать возможность переноса вольфрама в виде силиковольфраматов или других гетерополисоединений.

О ГЕНЕТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ВОЛЬФРАМОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ С МАГМАТИЗМОМ И ПРОБЛЕМА ИСТОЧНИКА РУДНОГО ВЕЩЕСТВА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ВОПРОС О «ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ РУДОНОСНОСТИ» ИНТРУЗИЙ

Традиционное представление о генетической связи эндогенного гидротермального рудообразования с интрузивными процессами базируется прежде всего на систематически наблюдаемых фактах закономерного сонахождения в пространстве интрузивных пород и гидротермальных руд. Рудные тела часто локализуются либо непосредственно в самих изверженных породах (в той или иной степени гидротермально измененных) преимущественно в приконтактных и купольных частях отдельных интрузивных тел, либо же во вмещающих породах, но в непосредственной близости к массивам изверженных пород. Нередко рудные тела (жилы) переходят из интрузивных пород во вмещающие. Такое пространственное сонахождение эндогенных руд и изверженных пород в ряде случаев проявляется в столь четкой форме и дополняется столь ясной зависимостью между вещественным составом руд и петрохимическим типом изверженных пород, что не остается сомнений в том, что это сонахождение действительно обусловлено прямой генетической связью процессов магматизма и рудообразования. Однако совершенно убедительные факты такого рода относятся прежде всего к рудам, связанным с ультраосновными или основными породами. В этом случае роль собственно гидротермальных процессов либо вовсе несущественна, как, например, в образовании хромитовых месторождений, связанных с небольшими массивами ультраосновных пород, где решающим является процесс магматической сегрегации рудного вещества, либо сводится только к некоторому перераспределению рудного вещества, первичное обособление и накопление которого — также следствие собственно магматических процессов. Примером этого может служить процесс ликвации при образовании сульфидных медно-никелевых руд.

Значительно менее очевидны доказательства связи гидротермального оруденения с кислым (гранитоидным) магматизмом, а в ряде случаев существование такой связи и вовсе проблематично. Не являются исключением случаи нахождения "гидротермальных" по вещественному составу и облику месторождений в районах, где изверженные породы вовсе не обнаруживаются ни на поверхности, ни на

доступной (изученной) глубине. Трактовка генезиса таких месторождений на современном уровне знаний может быть весьма различной. Следовало ожидать, что генетическая связь определенных рудных элементов с ультраосновными или основными породами окажется гораздо более ясной и четкой, чем в случаях предполагаемой связи оруденения с гранитоидным магматизмом, так как степень относительного обогащения ультраосновных и основных пород специфическими для них рудными элементами (например, Cr , Ni) многократно выше, чем подобное же обогащение кислых пород теми рудными элементами (например, W , Sn), месторождения которых характерны именно в связи с этими гранитными породами. Действительно, сравнение средних содержаний указанных элементов в различных типах изверженных пород (по А.П. Виноградову, 1962) показывает, что содержание Cr и Ni в ультраосновных породах соответственно в 80 и 250 раз выше, чем в кислых породах, тогда как содержание W и Sn в кислых породах соответственно лишь в 15 и 3 раза выше, чем в ультраосновных.

Как видно, "металлогенетическая специализация" ультраосновных пород (на Cr , Ni) настолько высока, что в этом случае не возникает сомнений по вопросу об источнике рудного вещества, в отличие от аналогичной проблемы, касающейся месторождений, связанных с гранитоидами.

Вольфрам относится к числу тех элементов, эндогенные месторождения которых (во всяком случае месторождения основных, важнейших генетических типов) действительно обнаруживают постоянную и закономерную пространственную приуроченность к областям развития гранитоидного магматизма. Более того, статистически устанавливается и более тесный род связи - преимущественная приуроченность кварцево-вольфрамитовых месторождений грейзеновой формации к кислым и ультракислым гранитам, а месторождений скарново-шеелитовых - преимущественно к гранитоидам несколько повышенной основности. Происхождение скарново-шеелитовых месторождений многими исследователями связывается с процессами ассимиляции гранитной магмой карбонатных пород.

Наиболее наглядна пространственная связь с гранитными породами для кварцево-вольфрамитовых месторождений грейзеновой формации. Это видно уже из самого размещения рудных тел, которые располагаются преимущественно в апикальных частях, куполах и выступах гранитных массивов, а также во вмещающих породах в непосредственной близости от интрузивного тела в виде рудных жил, приуроченных к закономерно расположенным по отношению к интрузиву системам трещин. Вмещающие породы здесь представлены обычно алюмосиликатными осадочно-метаморфическими образованиями, а рудные жилы в них сопровождаются грейзеновыми зальбандами, что подчеркивает сходство условий рудообразования как в самих (грейзенизированных) гранитах, так и во вмещающих породах.

Несколько менее очевидна пространственная связь с гранитными породами для другого важнейшего генетического типа вольфрамовых

месторождений – скарново-шеелитового. Хотя и здесь, как правило, скарновые тела, вмещающие шеелитовое оруденение, располагаются на контакте между гранитоидными породами и вмещающими карбонатными (известняки, мраморы), нередко случаи залегания скарновых тел не только среди самих интрузивных пород, но и среди пород вмещающих, на контактах между осадочными карбонатными и алюмосиликатными породами, в удалении от непосредственных контактов с гранитоидами. На Тырнауаском месторождении мощные скарновые рудоносные тела располагаются на контакте мраморов и пироксеновых роговиков, образуясь за счет метасоматического преобразования и тех и других (причем преимущественно пироксеновых роговиков!). В этом же районе на контакте с гранитами встречаются и “пригранитные” скарны – маломощные и безрудные образования. Для такого классического района развития скарново-шеелитовых месторождений, как Средняя Азия, Х.М. Абдуллаев (1954) рассматривал пространственную связь скарнов с гранитоидами повышенной основности (ассимиляционного происхождения) как доказательство и генетической связи гранитоидного магматизма и скарнообразования. Однако Н.В. Нечелюстов (1971) указывает, что становление крупных гранитоидных массивов в Средней Азии совмещено во времени с главной складчатостью (средний и верхний карбон), тогда как образование скарнов относится к послескладчатому периоду (нижняя-верхняя пермь). Более того, он подчеркивает, что во многих скарново-рудных полях единые системы скарново-рудных тел одновременно развиваются на контактах известняков с разновозрастными интрузиями. Н.В. Нечелюстов соглашается с мнением Е.Д. Карповой и А.Г. Ивашенцева (1954), что источником скарнирующих (и рудоносных) растворов не могли явиться те “порции магмы”, из которых образовались контактирующие со скарнами интрузивные породы. Можно допустить, что процессы ассимиляции и гибридности, нарушая классический ход кристаллизации гранитной магмы, способствуют очень раннему отделению скарнирующих растворов с их дальнейшим самостоятельным и независимым от кристаллизующегося расплава существованием. В этом случае генетическая связь скарнообразования и магматизма сохраняется, хотя и в опосредованной форме. Можно сделать и более далеко идущие предположения.

Пространственное сонахождение интрузивных (гранитных) массивов и рудных тел само по себе, без других аргументов, не может являться доказательством генетической связи этих образований. Ряд исследователей видит в таком сонахождении доказательства лишь того, что как магматические расплавы, формирующие гранитные тела, так и рудоносные растворы используют одни и те же пути для своего поступления в верхние части коры, а также близкие структурные условия локализации пород и руд. Своим происхождением рудоносные растворы и рудный элемент не обязаны гранитной магме. Они имеют глубинное (подкорное) происхождение. В этом случае генетическая связь рудообразования с гранитоидным магматизмом полностью отрицается. Представляется все же, что рассмотрение

таких возможностей необходимо лишь в тех случаях, когда доказана несостоятельность других, менее радикальных гипотез.

Помимо чисто пространственных отношений между интрузивными породами и рудными телами к изучению вопроса о генетической связи между ними и вопроса об источнике рудного вещества имеет непосредственное отношение возможность установления определенных корреляционных соотношений между вещественным составом руд и содержанием рудных элементов в магматических породах, ответственных за оруденение. Эндогенные вольфрамовые месторождения пространственно, как уже говорилось, связываются только с гранитоидными изверженными породами, но степень накопления вольфрама в ряду пород от основных к кислым, как указывалось выше, невелика. Достаточно полный обзор литературных данных по средним содержаниям вольфрама в различных типах пород (изверженных, осадочных, метаморфических), в том числе и в гранитах, приведен в коллективной монографии "Геохимия молибдена и вольфрама" (1971). Окончательно, согласно результатам большинства исследователей, среднее содержание вольфрама в гранитах колеблется в пределах 1,5–2,0 г/т, хотя известны отдельные данные, значительно выходящие за указанные пределы, – 3,7 г/т W для гранитов Индии (Dekate, 1963) или 0,375 г/т W в стандартном G = 1 (США).

Большой интерес (с точки зрения вопроса о генетической связи оруденения и магматизма) представляют не средние данные по содержаниям вольфрама в гранитах (которые действительно могут, видимо, варьировать от региона к региону), а данные, характеризующие эволюцию содержания его в различных изверженных породах одного региона (от основных к кислым) или, еще лучше, в отдельных разновидностях пород единых, хорошо дифференцированных массивов. Такие данные могли бы подтвердить предполагаемое обогащение более поздних и более кислых дифференциатов вольфрамом. К сожалению, эти данные немногочисленны, противоречивы и потому не слишком убедительны. В табл. 1 приведены данные З.В.Студениковой для пород дифференцированного уруштенского комплекса и для пород Главного хребта (Кавказ).

По этим данным распределение вольфрама в ряду пород от габбро до двуслюдяных гранитов весьма равномерное, содержание его составляет 1,6–1,8 г/т, и лишь аляскитовые граниты обнаруживают несколько повышенные содержания вольфрама. Но и здесь недостает полной уверенности в том, что некоторое обогащение вольфрамом ультракислых гранитов не связано с постмагматическими процессами. Любопытные данные приводятся А.А. Стрижковой для гранитоидов Арминского комплекса (Приморье). Здесь на фоне общего повышенного содержания вольфрама (по сравнению с кларковым) в различных массивах устанавливается различный тип распределения вольфрама. В данном случае концентрация его снижается параллельно снижению основности пород (габбро – 4,5 г/т, гранодиориты – 2,9 г/т, граниты – 1,7 г/т). Порфириовидные граниты Арминского интрузива ранней фазы содержат 2,9 г/т W, а мелкозернистые граниты второй фазы

Таблица 1

Средние содержания вольфрама в некоторых породах Кавказа

Уруштенский комплекс	W	Породы Главного хребта	W
Габбро-диориты	1,6	Габбро, габбро-диориты,	
Тоналиты	1,8	кварцевые диориты	1,6
Плагиограниты	1,8	Гранодиориты	1,6
Аляскиты	2,2	Бiotитовые граниты	1,7
		Двуслюдяные микрокли- новые граниты	1,7
		Аляскиты	2,7

1,7 г/т W. В противоположность этому в породах Усть-Арминского интрузива найдено вольфрама: в диоритах 2,0 г/т, в гранодиоритах 2,4 г/т, в биотит-роговообманковых гранитах 3,8 г/т. Также и из данных Г.Б. Левашова и П.Г. Недашковского (1971) по некоторым гранитоидным массивам Приморья нельзя усмотреть какой-либо выдержанной тенденции в изменении содержания вольфрама в связи с возрастом и кислотностью отдельных дифференциатов и фациальных разностей пород. Таким образом, сейчас можно утверждать лишь, что только крайние по кислотности члены ряда изверженных пород заметно различаются по содержанию вольфрама (ультраосновные-ультракислые).

Для завершения обсуждения возможности накопления вольфрама в более поздних (и более кислых) дифференциатах магм следует еще остановиться на данных, характеризующих содержания вольфрама в гранитных пегматитах. Сведения на этот счет очень немногочисленны. Как известно, промышленные концентрации вольфрама в пегматитах не встречаются, а образование вольфрамита, реже шеелита, происходит здесь в поздние стадии развития сложных пегматитовых тел, при их метасоматическом преобразовании. Среднее содержание вольфрама в пегматитах Индии (Dekate, 1963) составляет 2,6 г/т, т.е. заметно ниже, чем для собственно гранитных пород этого же региона (3,7 г/т). Г.Б. Левашов и П.Г. Недашковский (1971) для шпировых пегматитов некоторых гранитоидных массивов Приморья дают среднее содержание 0,6 - 0,8 г/т W, т.е. также значительно ниже, нежели средний уровень содержания его в самих гранитах (1,9-2,3 г/т W). Таким образом, несмотря на немногочисленные данные, сейчас нет оснований предполагать возможность достаточно интенсивного накопления, концентрирования вольфрама в поздних, кислых дифференциатах при нормальном, лишенном каких-либо специфических особенностей течении процесса кристаллизации магматического расплава. Однако приуроченность вольфрамитовых

месторождений грейзеновой формации к кислым и ультракислым гранитам остается фактом, хотя и не может быть объяснена с этих позиций.

С другой стороны, фактом является и то, что далеко не каждый кислый, ультракислый или гранитоидный интрузив сопровождается оруденением. Это наводит на мысль (если оставаться, конечно, на позициях признания генетической связи интрузивного и рудного процессов) об определенной геохимической (металлогенической) специализации интрузий с которыми предположительно связывается оруденение того или иного типа. Обычно под этим понимается, и это вполне логично, что интрузивная порода, с которой связано оруденение, должна содержать повышенные количества данного рудного элемента по сравнению с петрохимически однотипной, но безрудной породой. Но такое предположение не является единственно возможным. В литературе уже указывалось (Краускопф, 1970), что в принципе соотношения между рудоносностью и содержанием рудного элемента в кристаллической изверженной породе могут быть и обратными. Если предполагать, что часть рудного элемента, которая пошла на образование рудных тел, каким-либо образом была изъята из магматического расплава до его кристаллизации (например, за счет раннего обособления самостоятельной жидкой рудоносной фазы), то закристаллизовавшаяся порода будет иметь более низкое содержание рудного элемента, чем имел его исходный расплав. В этом случае рудоносный массив может характеризоваться более низким содержанием рудного элемента, чем аналогичный, но нерудоносный массив, где по каким-либо причинам обособления рудоносных растворов не произошло. В действительности такие соотношения едва ли могут наблюдаться, поскольку общее количество рудного элемента (металла), требующееся для образования рудных тел, составляет ничтожную часть общего количества его, зафиксированного в рассеянной форме в самом скромном (геологически) объеме изверженной породы. Например, для образования вольфрамового месторождения с запасом около 10 тыс. т металла (довольно крупное по масштабу месторождение) достаточно извлечь лишь 2-3% от его среднего содержания (1,5-2,0 г/т) из гранитного штока объемом около 100 км³. Нельзя представить себе возможности доказательного установления такой степени понижения средней концентрации (приблизительно на 0,03 г/т) металла в крупномасштабном геологическом объекте. С другой стороны, необходимость лишь очень незначительного количественного извлечения рудного элемента из магматического расплава или породы для обеспечения образования месторождений уже является аргументом в пользу того, что именно сама изверженная порода (или исходный расплав в зависимости от механизма мобилизации) прежде всего должна быть рассмотрена как вероятный источник рудного вещества.

В какой же степени может быть подтверждено фактическим материалом предположение о том, что рудоносные массивы должны характеризоваться более высокими средними содержаниями металла, чем петрохимически аналогичные, но нерудоносные? В какой степе-

ни этот фактор (повышенное среднее содержание металла в породе) определяет вероятную рудоносность массива?

Современные литературные данные на этот счет немногочисленны и противоречивы. Одна группа исследователей убеждена в том, что "потенциально" рудоносные на вольфрам гранитоидные интрузии характеризуются более высоким средним содержанием вольфрама по сравнению с интрузиями нерудоносными. Такая точка зрения проводится в работах М.Г. Руб и др. (1971), Г.Б. Левашова и П.Г. Недашковского (1971), К.Н. Браун и др. (1965), З.В. Студениковой и др. (1960). Другая группа исследователей также последовательно доказывает отсутствие какой-либо связи между средним содержанием вольфрама в породе и наличием оруденения (Иванова, 1963; Сотников, Изюмова, 1965; Остафийчук, 1963).

Нужно отметить, что исследования, проводимые с целью доказательства или опровержения существования металлогенической специализации интрузий на вольфрам, сталкиваются с двумя серьезными трудностями. Первая из них заключается в том, что современные методы аналитического (спектрального или химического) определения вольфрама имеют предел чувствительности, близкий к величине среднего содержания вольфрама в изверженных породах. В ряде случаев это может приводить к тому, что выводы, построенные на таких аналитических данных, обладают меньшей категоричностью, чем это им приписывается. Другая сложность состоит в том, что далеко не всегда можно быть заранее уверенным в том, что повышенные концентрации вольфрама в гранитных породах, с которыми пространственно связано оруденение, не обязаны своим происхождением постмагматическим процессам, но только некоторому перераспределению вольфрама в процессах автометасоматических, но и привносу рудного элемента растворами неизвестного происхождения, никак не связанного со становлением данного интрузива. Иначе говоря, сначала следует независимо доказать генетическую связь оруденения с данным интрузивом и лишь потом искать какие-либо корреляционные соотношения между средними содержаниями вольфрама в рудоносных и нерудоносных массивах. Например, в работе Зейлика, Альперовича (1971) сообщается (со ссылкой на определения Р.Н. Маликовой и С.Н. Митрофанской), что в гранитах массива Акчатау и Коктенколь (Центральный Казахстан) средние содержания вольфрама в 13-18 раз выше среднего содержания для кислых пород. Трудно представить себе, что столь высокая степень обогащенности пород вольфрамом в действительности не связана с наложением постмагматических процессов. В связи с этим обстоятельством К. Краускопф (1970), например, вообще считает подход, основанный на сопоставлении средних содержаний металла в породе с ее рудоносностью, бесперспективным для установления самого факта генетической связи оруденения с гранитоидным магматизмом.

Остановимся несколько подробнее на некоторых работах, обосновывающих или отрицающих тезис о необходимости металлогенической специализации интрузий. Г.Б. Левашов и П.Г. Недашковский (1971)

Таблица 2

Средние содержания вольфрама в породах некоторых гранитоидных массивов Приморья

Массивы	Число проб	Среднее содержание, г/т	Дисперсия
Нерудоносные			
Мало-Нюкженский	114	1,8	0,7
Марьяновский	40	1,9	0,73
Рудоносные			
Улканский	73	2,4	1,6
Троицкий	57	2,3	2,04
Синегорский	40	1,6	43,5

Таблица 3

Средние содержания вольфрама в некоторых гранитах Восточного Забайкалья

Массивы	Число обр.	Содержание, г/т
Нерудоносные		
Аленуевские	14	1,5-2,6
Кутомарские	21	1,5-2,6
Кондуйские	32	1,5-2,2
Рудоносные		
Дурулгуй	3	1,0-2,9
Хангила-Шилы	2	1,0-1,0
Олданда	20	1,2-2,6
Сонтуй	23	1,2-2,9

для ряда гранитоидных, рудоносных и нерудоносных массивов Приморья приводят следующие данные: средневзвешенное содержание вольфрама в гранитоидах нерудоносных 1,8 г/т, соответственно в гранитоидах рудоносных 2,2 г/т, — и указывают на "неслучайный и существенный" характер различия этих величин. Данные тех же авторов по отдельным массивам (средневзвешенные содержания, учитывающие площадную распространенность отдельных неизмененных разновидностей пород) приведены в табл. 2.

Здесь отмечается относительно низкое (1,6 г/т W) содержание вольфрама в породах рудоносного Синегорского массива (с ним связано кварцево-зейригитовое рудопроявление). Очень близкий к этому уровень содержания вольфрама установлен Г.Ф.Ивановой (1963) для ряда гранитоидных массивов Забайкалья, как рудоносных, так и нерудоносных (табл. 3).

Г.Ф. Иванова отмечает, однако, что из-за недостаточной чувствительности спектрального метода определения вольфрама в большинстве случаев не удалось достоверно рассчитать величину его среднего со-

держания. Сопоставление же интервалов концентраций вольфрама в рудоносных и нерудоносных массивах не дает безусловной уверенности в правильности вывода о том, что как рудоносные, так и нерудоносные граниты характеризуются практически одинаковым содержанием вольфрама. Таким образом, данные, приводимые обеими группами исследователей, как сторонниками идеи металлогенической специализации интрузий, так и ее противниками, не являются совершенно бесспорными. В этом отношении положение с вольфрамом ничуть не лучше и не хуже, чем с подавляющим большинством других рудных элементов.

Возможно, что выводы различных авторов, как сторонников, так и противников идеи о необходимости связи оруденения с гранитоидами, характеризующимися повышенными содержаниями вольфрама, могут быть справедливыми по отношению к тем или иным регионам или отдельным массивам. Но и в работах, посвященных одному и тому же региону, разные авторы приходят к различным выводам. В частности, и по Забайкалью имеются работы, поддерживающие идею металлогенической специализации гранитов. Так, Ю.В. Казыцын и др. (1971) считают достаточно вероятной такую специализацию на вольфрам и олово гранитоидов харалгино-кукульбейской группы (содержание вольфрама в них, по данным этих авторов, в 3-4 раза выше среднего). Заметим, что в недавно вышедшей монографии Г.Ф. Ивановой (1972), обобщающей результаты многолетних исследований забайкальских гранитоидных интрузий и связанных с ними вольфрамитовых месторождений, вопрос о зависимости рудоносности массивов от среднего содержания в них вольфрама не обсуждается.

Нам кажется, что уже сама противоречивость имеющихся данных может рассматриваться как аргумент в пользу того положения, что первично повышенное содержание металла (W) в породе (или магме) не является обязательным условием, определяющим возможность образования месторождений. Палингенное происхождение гранитных магм не позволяет отрицать возможности возникновения расплавов, относительно обогащенных каким-либо рудным элементом, первоначальное накопление которого в субстрате, подвергшемся переплавлению, может быть обязано седиментационным или биогеохимическим процессам. Вполне вероятно, что такое обогащение (т.е. металлогеническая специализация) благоприятствует возможности образования оруденения и сказывается на его масштабе. Но, по-видимому, это условие не является ни необходимым, ни тем более достаточным. Для реализации возможности образования рудного месторождения необходимо сочетание большого числа благоприятных общегеологических, структурно-литологических, физико-химических и других факторов, и эти факторы представляются несомненно более важными, чем первичное содержание металла в породе или расплаве.

Еще заметим, что применяемый рядом авторов термин "потенциальная рудоносность" интрузий вызывает возражения. Возникновение этого термина связано, очевидно, с наблюдениями, показывающими, что далеко не всегда интрузив с повышенным содержанием какого-либо рудного элемента действительно сопровождается соответствующими месторождениями или рудопроявлениями. Встречающееся в литературе утверждение, что "потенциально рудоносные граниты характеризуются более высокими средними содержаниями" металла, является поэтому не более чем определением самого понятия "потенциальной рудоносности" и равнозначно понятию металлогенической специализации.

Исследователи, занимавшиеся поисками соотношений между оруденением и содержанием металла в породе, обращают внимание на другую характеристику возможной перспективности магматических гра-

нитоидных пород на оруденение, видимо, значительно более интересную и важную, нежели общий средний уровень содержания элемента в породе. Речь идет о возможности выделения перспективных (вольфрамоносных) интрузивов по контрастным различиям дисперсии содержаний вольфрама — даже при его близких средних содержаниях. На эту возможность для гранитоидов Восточного Забайкалья указывали Л.В. Таусон и др. (1968), Г.Б. Левашов и П.Г. Недашковский (1971) также отмечают, что среднее значение дисперсии концентраций для вольфрамоносных гранитов в среднем в 4 раза выше, чем гранитов нерудоносных, притом в Синегорском массиве дисперсия составляет 4,3, 5. Таким образом, неравномерность распределения вольфрама в породах массива, значительные различия в содержании его в отдельных фациальных разновидностях пород действительно могут оказаться важным критерием оценки рудоносности. Само же происхождение этой неравномерности распределения не может быть связано с собственно магматическими процессами, так как в ходе спокойной кристаллизации расплава будет преобладать тенденция равномерного распределения рудных элементов, не образующих собственных минералов во всем объеме породы, осложняющаяся лишь несколько различной изоморфной емкостью кристаллизующихся силикатных минералов по отношению к вольфраму. Значительная неравномерность распределения рудного элемента по массиву достигается, вероятно, лишь в ходе метасоматического (автометасоматического) изменения породы и служит показателем начала процессов перераспределения и мобилизации рудного вещества, конечным результатом которого (при наличии всего комплекса благоприятствующих этому условий) и является образование собственно рудных тел.

МОБИЛИЗАЦИЯ ВОЛЬФРАМА В СВЯЗИ С ПОСТМАГМАТИЧЕСКИМИ (МЕТАСОМАТИЧЕСКИМИ) ПРОЦЕССАМИ

Представляется очевидным, что одним из важнейших факторов, определяющих возможность образования рудных (вольфрамовых) месторождений, является насыщенность гранитоидного расплава летучими компонентами (и прежде всего водой), концентрация которых будет возрастать в ходе кристаллизации расплава и в конечном счете приведет к образованию самостоятельной, преимущественно водной фазы — гидротермального рудоносного раствора. М.Г. Руб и др. (1971) описывают один из вольфрамоносных магматических комплексов Приморья, сложный и многофазный, для пород которого вообще характерно повышенное содержание калия, редких щелочей и летучих компонентов, в частности фтора, но наиболее эффективно это проявляется в поздних, наиболее кислых дифференциатах интрузии. Естественно ожидать, что обособляющаяся водная фаза тем более будет обогащена указанными компонентами, в том числе и фтором, который, как показано выше, может образовывать в гидротермальных условиях легкоподвижные, растворимые соединения с вольфрамом. М.Г. Руб отме-

чает также, что вывод об обогащении поздних, кислых дифференциатов К и F подтверждается рядом материалов и по другим районам и и имеет, таким образом, общее значение.

Возможен и несколько иной вариант, касающийся водонасыщенности гранитоидного расплава. Как показывают некоторые данные по изучению изотопного состава аргона во включениях из кварца гидротермальных тел (Боголепов и др., 1970), в формировании гидротермальных растворов принимают участие и подземные воды глубокой циркуляции. В этом случае рудоносным может оказаться и расплав, недонасыщенный летучими компонентами, но внедрившийся в водообильные участки земной коры. Следует ожидать, что при отсутствии этих условий относительно "сухой" расплав окажется "безрудным" даже и при относительно повышенной концентрации в нем рудного элемента.

Таким образом, источник рудного компонента и источник воды, необходимой для образования гидротермальной фазы даже в рамках классической модели кристаллизации гранитного расплава, в принципе может быть различным. Еще в большей степени это относится к случаям мобилизации рудного вещества из уже закристаллизовавшейся, твердой породы в ходе ее метасоматического преобразования. Здесь можно различать два крайних случая — автометасоматоз, являющийся закономерным этапом становления самого гранитного интрузива, или же метасоматическое преобразование породы под действием растворов произвольного, не связанного с данным гранитным массивом происхождения. В отличие от представлений о глубинном (подкоровом) источнике рудного вещества здесь этим источником предполагается сама порода, глубинное же происхождение приписывается только раствору.

Одним из проявлений процессов автометасоматического характера является мусковитизация и грейзенизация гранитов, наиболее ярко проявляющаяся в их апикальных частях. Эти процессы действительно сопровождаются накоплением вольфрама в измененных разностях пород. По данным Г.Ф. Ивановой (1963, 1972), в мусковитовых разностях гранитов Забайкалья средние содержания вольфрама значительно выше, чем в биотитовых (тех же массивов), — до 6–12 г/т, а в некоторых крупнозернистых разностях выше. Основным минералом-концентратором вольфрама здесь является мусковит, который к тому же часто содержит микроскопические включения собственно вольфрамового минерала — вольфрамита. Г.Ф. Иванова подчеркивает, что только метасоматически измененные разности гранитов характеризуются заметно повышенными содержаниями вольфрама и, конечно, очень высокой дисперсией содержаний.

Очень интересные наблюдения, касающиеся процессов мобилизации рудного вещества (вольфрама) в автометасоматических процессах, сообщает А.И. Захарченко (1971). Им были изучены внутригранитные камерные пегматиты некоторых районов СССР. Хорошо известно, что гранитные массивы, характеризующиеся широким развитием пегматитов, как правило, не сопровождаются собственно гидротермальными рудными телами, и наоборот. Несмотря на значитель-

ное обогащение апикальных, пегматитоносных частей гранитных массивов щелочными металлами и галогенами (прежде всего К и F), в пегматитовых телах не происходит значительного, промышленного накопления вольфрамовых минералов, что А.И. Захарченко объясняет "узостью фронта мобилизации" рудных компонентов. Вслед за Вал. Л. Барсуковым (1964) и другими исследователями он считает, что образование постмагматических, гидротермальных месторождений происходит лишь в связи с теми гранитными массивами, становление которых протекало в напряженных тектонических условиях, способствовавших относительно свободной циркуляции водных растворов, тогда как пегматиты, напротив, характерны для гранитов, кристаллизовавшихся в спокойных, "застойных" условиях. По А.И. Захарченко, внутренние зоны бескорневых камерных пегматитов сложены обычными крупнокристаллическими породообразующими минералами и бедны редкими металлами. Наибольшая концентрация вольфрама (и других редких и рудных минералов) приурочена к наружной зоне пегматитов, мощность которой максимальна в донной части. Под минерализованными полостями в донных частях пегматитов располагаются зоны интенсивного выщелачивания самих пегматитов, аплитовых внешних зон и непосредственно подстилающих гранитоидов с интенсивной их альбитизацией, серицитизацией, а около самих минерализованных полостей, содержащих, в частности, крупные кристаллы вольфрамита и касситерита, и грейзенизацией. По общему характеру и парагенетическим ассоциациям эти изменения весьма характерны для редкометалльных месторождений альбито-грейзенового типа. Весьма знаменательно, что в зонах выщелачивания и альбитизации (как и в основных минералах полостей) содержание рассеянных редких металлов резко понижено по сравнению с их фоновым содержанием в окружающих неизмененных гранитах. Строение этих пегматитов и подстилающих их зон в миниатюре соответствует геологическим взаимоотношениям, устанавливаемым на вольфрамитовых месторождениях грейзеновой формации (зона альбитизации, подстилающая апикальные грейзенизированные участки гранитного массива), и подчеркивает отсутствие процесса накопления вольфрама в собственно магматическом процессе, а также подтверждает связь образования рудных концентраций с перераспределением рудного вещества в процессах метасоматического изменения гранитов.

Роль щелочного метасоматоза в процессах мобилизации, перераспределения рудного вещества, первоначально находящегося в силикатной фазе гранитов, может быть проиллюстрирована и другими примерами.

Для уже упоминавшегося ранее Синегорского вольфрамового (кварцево-зейригитового) рудопроявления Г.Б. Левашовым и П.Г. Недашковским (1971) установлен следующий характер изменения содержания вольфрама по профилям опробования вкрест простирания рудоносной зоны. Максимальные содержания вольфрама отмечаются в непосредственной близости к рудному телу в среднезернистых гранодиоритах, интенсивно измененных процессами микроклинизации и альбитизации.

Вольфрам здесь присутствует в основном уже в виде рассеянной вкрапленности собственного минерала — зейригита. Далее, по мере удаления от рудной зоны располагается зона гранодиоритов с явно пониженным (0,7–0,8 г/т) содержанием вольфрама, которая непрерывным поясом окружает рудную зону. Еще далее содержание вольфрама в гранитах постепенно возрастает параллельно снижению количества свободного натрия альбитизации. По Г.Б. Левашову, при формировании этого рудопоявления важная роль принадлежит процессам повторной мобилизации вольфрама при замещении поздним альбитом магматического плаггиоклаза гранодиоритов. Им же установлена практически линейная зависимость вольфрамоносности плаггиоклазов от их основности (при градиенте $\sim 1,0$ г/т W на каждые 10 NN).

Подобным же образом З.В. Студеникова (Студеникова и др., 1960) объясняла происхождение акцессорного шеелита (или молибдощеелита) в некоторых гранитах Северного Кавказа. Такие граниты обычно подвержены процессам альбитизации и мусковитизации, причем мусковит развивается в основном за счет плаггиоклаза — минерала, в котором заключена большая часть всего рассеянного в породе вольфрама. Освобождающиеся при альбитизации плаггиоклаза вольфрам, молибден и кальций связываются при благоприятных условиях здесь же в шеелит (или молибдощеелит).

Простыми подсчетами Г.Б. Левашов для Синегорского рудопоявления показал, что в данном случае количества вольфрама, высвобожденного из измененных зон гранодиоритов, вполне достаточно для образования рудопоявления. Единственным источником вольфрама в данном случае являлись сами подвергающиеся изменению гранодиориты. Но далеко не всегда источник оруденения можно найти здесь же рядом. На закономерную взаимосвязь процессов альбитизации и образования шеелитового оруденения в скарнах нами (Брызгалин, 1958, 1960) обращалось внимание и ранее, но эта взаимосвязь рассматривалась как доказательство образования оруденения в связи с протеканием обменных реакций между умеренно щелочными вольфрамоносными существенно натриевыми растворами и алюмосиликатной (плаггиоклазовой) средой. В этом случае среда рудоотложения рассматривалась только как источник кальция, необходимого для связывания вольфрама в шеелит, сам же вольфрам считался привнесенным извне. К примеру, рассмотрение Тырныаузского месторождения показывает, что пироксеново-плаггиоклазовые скарны этого месторождения являются наиболее богатыми вольфрамом минералогическими разновидностями скарнов, но образовались они за счет пироксеновых (пироксен-плаггиоклазовых) роговиков, в составе которых широко участвует основной плаггиоклаз (до битовнита). Эти роговики сами очень бедны вольфрамом, и если частичное освобождение его из плаггиоклаза роговиков и происходит при их преобразовании в скарны, то это никак не может объяснить образования мощного и богатого оруденения в скарнах. Без "внешнего" источника вольфрама в данном случае не обойтись.

Еще один случай постмагматической мобилизации рассеянного в породе вольфрама в процессе щелочного метасоматоза рассмотрен

Л.С. Галецкий (1971) на примере одного редкометального рудного поля в северо-западной части Украинского кристаллического щита. Широко распространенные в этом районе метасоматические процессы имеют два основных этапа развития: 1) региональные площадные процессы аутометасоматического характера, 2) локальные метасоматические процессы инфильтрационного характера. Продукты первого этапа — метасоматические альбит-калишпатовые граниты, близкие к "апогранитам" А.А. Беуса (Беус и др., 1962). Стадия региональной калишпатизации сопровождалась мобилизацией рудных, редкометальных компонентов из замещаемых минералов (в том числе плагиоклазов), но выделения редкометальных минералов не происходило. На стадии ранней площадной альбитизации уже выделялись акцессорные рудные минералы и возникали обширные минерализованные зоны с равномерной рассеянной вкрапленностью рудных минералов, в том числе и вольфрамита (гораздо реже шеелита). Наиболее важная роль в образовании собственно рудных концентраций принадлежала стадии локальной грейзенизации. На ранних этапах и в тыловых зонах происходило интенсивное выщелачивание пород и последующее отложение рудных минералов на передовом фронте грейзенизации. Как видно, общие закономерности развития процессов в зонах наложенной активизации щита вполне аналогичны тем, которые наблюдаются в органических областях при формировании апогранитов и грейзенов.

Все рассмотренные выше примеры указывают, во-первых, на важную роль процессов щелочного метасоматоза для постмагматической мобилизации рассеянного (в кристаллической породе) рудного вещества, а во-вторых, на то, что источник рудного элемента далеко не всегда следует искать чересчур далеко. Л.С. Галецкий хотя и признает гетерогенное происхождение рудных компонентов частично за счет поступления их из нижних горизонтов с потоком "сквозьмагматических" растворов, тем не менее считает, что образование рудных концентраций в районе обусловлено в основном мобилизацией, перераспределением и локализацией рудного вещества на месте.

Придавая важное значение процессам постмагматической, метасоматической мобилизации рудного вещества, изначально рассеянного в кристаллической твердой породе, никак нельзя отрицать, конечно, и другой возможности, а именно, постепенного в ходе кристаллизации расплава накопления воды, летучих компонентов и рудных элементов в остаточной части расплава с последующим отщеплением, обособлением собственно водной, гидротермальной фазы, концентрирующей, переносящей и наконец отлагающей в благоприятствующей обстановке рудные элементы, т.е. классической модели образования гидротермальных растворов. Д.О. Онтоев (1972), например, решительно отвергает возможность метасоматической мобилизации металлов из гранитов на основании изучения оловоносного Ханчерангинского и молибдено-вольфрамового Чуджирского массивов. Им установлено отсутствие зоны выщелачивания рудных элементов в пределах вертикальной колонки до 300–500 м. В зонах микроклинизированных и альбитизированных гранитов, подстилающих штокверковые рудные

тела, содержание рудных элементов в 3–10 раз превышает их содержание в неизмененных гранитах. По Д.О. Онтоеву, в процессе становления рудоносных интрузивов возникают в разное время и на разных глубинах отдельные "рудогенерирующие" внутриинтрузивные очаги, обеспечивающие фракционное отделение рудных компонентов из расплава.

Особенно важное значение для процесса отщепления самостоятельной гидротермальной рудоносной фазы от кристаллизующегося расплава имеет, видимо, содержание в расплаве фтора и калия. Экспериментально показано (Глюк, Анфилогов, 1973), что в присутствии KF резко снижается температура начала плавления гранита (шихты) — до 300°C при концентрации KF 15 вес.%. При содержании в шихте более 15 вес.% KF наблюдается расслоение расплава на силикатный и фторидный. В системе образуется водно-фторидный флюид с огромной растворяющей способностью, и возникающие фторидно-калиевые гидротермальные растворы должны принимать активное участие в рудообразующем процессе. Остаточная же силикатная фаза в этом случае может быть обогащена рудными компонентами лишь в незначительной степени.

На особую важную роль фтора в процессах постмагматической, метасоматической мобилизации рудного вещества указывают также данные Вал.Л. Барсукова (1971) по экспериментальному воспроизведению альбитизации и мусковитизации гранита (при $T=500^{\circ}\text{C}$ и $P=350\text{атм}$). Было показано, что эффективный вынос (30–60 вес.% от первоначального количества в породе) олова из гранитов (и диоритов) происходит только при наличии в воздействующем растворе фтора (в концентрации 0,2–1,5 г/л). Это связывается с предполагаемым наличием олова в растворах в форме фторгидроксильных комплексов типа $[\text{Sn}(\text{OH})_x \text{F}_{6-x}]^{2-}$ аналогично тому, что допускается нами и для вольфрама.

В настоящее время нельзя отдать предпочтение какому-либо единому способу мобилизации и концентрирования рудного вещества. Судя по всему, для вольфрама при различных условиях может иметь место и обособление самостоятельной гидротермальной фазы в ходе кристаллизации расплава, и метасоматическая мобилизация его. Но в обоих случаях фтор представляется особо деятельным агентом, способствующим резкому повышению миграционной способности вольфрама и других рудных элементов.

Возвращаясь к предположению о том, что первичная концентрация рудного элемента в магматической породе или расплаве не является решающим обстоятельством, определяющим его рудоносность, придется признать, что принятие этого предположения (т.е. отрицание обязательности металлогенетической специализации интрузий) порождает один серьезный вопрос: почему, если такая специализация не имеет места (или не всегда имеет место), в связи с однотипными гранитами образуются месторождения того или иного металла. Одно из возможных объяснений может заключаться в признании существования определенных различий в химизме постмагматических рудоно-

близирующих процессов, в зависимости от чего преимущественной, наиболее интенсивной мобилизации будет подвергаться та или иная ассоциация рудных элементов. С одной стороны, различающиеся по своему химизму постмагматические растворы с разной степенью интенсивности изменяют те или иные порообразующие или акцессорные минералы, являющиеся "носителями" рассеянных рудных элементов, с другой — эти различия в химизме растворов (состав, кислотность и т.д.) обуславливают и существование в различной степени растворимых и подвижных соединений металлов (в частности, для вольфрама, как уже указывалось, очень многие исследователи отмечают связь его с K, F, Li). В этом случае следовало бы ожидать и установления определенных минералогических отличий в составе, например, грейзенов, сопровождающих ту или иную рудную ассоциацию. И действительно, такая связь, такие различия могут быть установлены, хотя, конечно, в статистической форме. По данным Е.Д. Карповой и А.Г. Ивашенцева (1954), например, рудные жилы вольфрама или жилы с вольфрамово-молибденовым оруденением обычно сопровождаются мусковитовыми (мусковит-флюоритовыми) грейзенами, реже — турмалиновыми, очень редко — топазовыми. Наоборот, оловоносные рудные жилы чаще всего сопровождаются грейзенами турмалинового и топазового типа. Соответственно и сами рудные жилы кварцево-мусковитового или кварцево-флюоритового типа чаще всего являются вольфрамоносными (часто с молибденом). Среди кварцево-турмалиновых жил преобладают оловорудные, реже — олово-вольфрамовые. Кварцево-топазовые (или чисто кварцевые) жилы чаще всего оловоносны. С позиций признания различного химизма рудомобилизующих процессов, возможно, следует искать также и объяснение закономерного наблюдаемого "антагонизма" олова и молибдена в вольфрамовых месторождениях. Последние часто бывают либо оловянно-вольфрамовыми, либо вольфрамово-молибденовыми, но молибден и олово совместно в вольфрамовых месторождениях, как правило, не встречаются.

Возможность протекания процессов мобилизации рудного вещества (вольфрама и молибдена), рассеянного в кристаллической породе, под действием постмагматических растворов экспериментально изучался К.М. Феодотьевым (1971). В его опытах искусственный алюмосиликат, по составу близкий к альбиту и содержащий повышенные количества вольфрама или молибдена, обрабатывался при различных высоких температурах концентрированными растворами хлористого натрия. При температуре 600°C (20%-ный раствор NaCl, давление 1350 бар) было достигнуто 96%-ное извлечение вольфрама из силикатного стекла (частично раскристаллизовывающегося в процессе опыта). По мнению К.М. Феодотьева, нижним температурным пределом, ниже которого переход этих рудных компонентов в раствор "загружен", является $T = 500^{\circ}\text{C}$. В этом случае ($P = 650$ бар) в растворе обнаружено лишь 0,04 г Mo на 1 кг раствора. Однако и такие концентрации металла в растворе более чем достаточны для формирования редкометалльных месторождений, так что мобилизация рудного

вещества подобным образом может в принципе происходить и при температурах значительно ниже указанного предела.

Экспериментальные данные, касающиеся возможности выщелачивания ряда рудных элементов, в том числе вольфрама и молибдена из гранитных пород, приводятся также в работе Е.Н. Пентчевой (Pentcheva, 1972). Установлено, что при повышенных температурах щелочные растворы извлекают из гранитов и особенно из минералов-концентраторов (биотит, мусковит и др.) все анионогенные элементы, особенно W, Mo и Be. Степень выщелачивания зависит как от состава раствора, так и от типа выщелачиваемой породы.

На резкие различия в поведении того или иного рудного компонента в процессе метасоматоза определенного химического типа указывают, например, данные Д.И. Горжевского (Горжевский и др., 1973). Для Змеиногорского района Рудного Алтая установлено, что в процессе альбитизации гранитоидов происходит значительный вынос бария, вполне достаточный для образования барита барит-полиметаллических месторождений. Поскольку не установлен вынос свинца и цинка, авторы вынуждены признать наличие гетерогенного источника разных металлов в этих месторождениях. В этом случае альбитизация распространяется не только на гранитоиды, но и в равной степени на вулканогенные и полевошпатовые осадочные породы и не обнаруживает зависимости от ореолов воздействия интрузивных тел.

Источником металлов при образовании гидротермальных месторождений помимо собственно магматических расплавов или глубинных (подкорových) растворов могут быть и вмещающие осадочно-метаморфические породы, откуда рассеянный металл может извлекаться (мобилизоваться) под действием горячих водных растворов производного происхождения. В отдельных случаях и для вольфрама предполагается возможным такой путь образования оруденения. Третичные вольфрамовые руды Колорадо, по Твето (Tweto, 1960), образовались за счет вольфрама, первоначально рассеянного в докембрийских гнейсах. Рудомобилизующим растворам приписывается метаморфогенное происхождение. Возможно, что вольфрамовые руды Руанды образовались при мобилизации вольфрама из вмещающих пород метеорными водами, нагретыми при резком повышении температурного градиента (Краускопф, 1970). В целом, однако, для вольфрама, и прежде всего для важнейших типов его месторождений — грейзенового и скарнового, такой источник металла представляется несущественным. В тех случаях, когда осадочные породы, развитые в районах распространения вольфрамовых месторождений и непосредственно в рудных полях, охарактеризованы на содержание в них вольфрама, обычно устанавливается низкое содержание его, значительно ниже, нежели в изверженных породах.

Более того, хотя данные по распространенности вольфрама в осадочных и осадочно-метаморфических породах отрывочны и скудны, можно утверждать, что сейчас нам неизвестны какие-либо типы осадочных пород, специфически обогащенных вольфрамом. Единственным

исключением являются, пожалуй, сильно битуминозные карбонатные породы, где содержание вольфрама может достигать величины порядка 20 г/т или даже более. Что же касается обычных карбонатных пород, то, как правило, содержание вольфрама в них опять-таки значительно ниже (0,4–0,8 г/т), чем в породах изверженных, гранитных.

Как указывает В.В. Щербина (1972), источник рудного вещества является наиболее труднодоказуемым звеном в триаде источник-перенос – отложение, и естественно, что какие-либо категорические утверждения здесь могут оказаться еще более опрометчивыми, чем в других звеньях. Наибольшей достоверностью будут, видимо, отличаться следующие выводы применительно главным образом для вольфрамовых месторождений грейзенового типа, генетическая связь которых с процессами гранитоидного магматизма выглядит наиболее тесной и непосредственной.

1. Источником вольфрама при образовании месторождений этого типа являются сами гранитные породы (или исходный расплав – в зависимости от механизма мобилизации и накопления рудного вещества), с которыми оруденение ассоциируется. Более спорным является вопрос для месторождений других генетических типов.

2. Первичное содержание вольфрама в гранитоидном расплаве (или содержание его в гранитной породе) не имеет, видимо, решающего значения в смысле оценки возможности образования гидротермального вольфрамового оруденения. Общие геологические условия становления гранитных массивов и структурно-литологические условия, благоприятствующие локализации рудного вещества, играют, несомненно, более важную роль, нежели среднее содержание вольфрама в породе (расплаве). Но первичная обогаченность расплава (породы) вольфрамом (металлогенетическая специализация) облегчает возможность реализации процесса образования рудных тел и, конечно, должна сказываться на масштабе оруденения.

3. Более важной характеристикой для оценки перспективной рудоносности гранитоидов на вольфрам является не среднее содержание его в породе, а значительная и высокая неравномерность распределения (высокая дисперсия), что само по себе может служить показателем протекания постмагматических процессов перераспределения рудного вещества. Роль же собственно магматического процесса для накопления рудного вещества (вольфрама) представляется малозначительной, как показывают данные по распределению вольфрама в ряду пород от основных к кислым и в пегматитах.

4. Для процессов обособления самостоятельной гидротермальной рудоносной фазы в рамках классической модели кристаллизации гранитного расплава важнейшее значение имеет не только водонасыщенность расплава, но и высокое содержание в нем таких минерализаторов, как фтор, а также калий и редкие щелочи.

5. Для процессов постмагматической мобилизации рудного вещества (вольфрама) из гранитных пород важнейшее значение имеют процессы щелочного метасоматоза (альбитизации), приводящие к вы-

свобождению вольфрама из кристаллической решетки породообразующих минералов, и прежде всего из плагиоклазов, являющихся основными носителями рассеянного вольфрама в породе. Процессы постмагматической мобилизации могут приводить к образованию минерализованных зон с рассеянной вкрапленностью рудных минералов, а последующие собственно гидротермальные процессы — к образованию локализованных рудных концентраций.

6. Возможность образования рудных концентраций вольфрама эндогенного происхождения за счет мобилизации рудного вещества, рассеянного во вмещающих осадочных или осадочно-метаморфических породах, весьма маловероятна, хотя отдельные исключения, видимо, возможны.

7. Эндогенные вольфрамовые месторождения характеризуются достаточно постоянной и выдержанной связью с гранитным магматизмом, а процессы магматизма, постмагматические (метасоматические) и собственно гидротермальные во многих случаях характеризуются настолько ясной геохимической преемственностью, что именно само гранитное вещество в первую очередь и должно быть рассмотрено как возможный источник рудного элемента.

ЛИТЕРАТУРА

- Абдуллаев Х. М. Генетическая связь оруденения с гранитоидными интрузиями. Госгеолтехиздат, 1954.
- Аникин И. Н. О гидротермальном синтезе шеелита. — Кристаллография, 1957, 2, № 1.
- Барабанов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Изд-во ЛГУ, 1961.
- Барабанов В. Ф. К геохимии вольфрама. — В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1971.
- Барнс Х. Л., Эрнст У. Дж. Идеальность и ионизация в гидротермальных флюидах. Система $MgO - H_2O - NaOH$. — В сб. "Термодинамика постмагматических процессов". Изд-во "Мир", 1968.
- Барсуков Вал. Л. О металлогенической специализации гранитоидных интрузий. — В сб. "Химия земной коры", т. II Изд-во "Наука", 1964.
- Барсуков Вал. Л. О проблеме источника рудного вещества гидротермальных месторождений. — В сб. "Геохимия гидротермального рудообразования". Изд-во "Наука", 1970.
- Барсуков Вал. Л., Волосов А. М. Геохимический метод прогноза оруденения на глубину и обнаружение слепых рудных тел на сульфидно-касситеритовых месторождениях. — Геохимия, 1967, № 11.
- Барсуков Вал. Л., Курильчикова Г. Е. О формах переноса олова в гидротермальных растворах. — Геохимия, 1966, № 8.
- Белоголовов В. Ф., Рипп Г. С., Жбанов Э. Ф. Поисковые геохимические признаки вольфрамовых месторождений (на примере Бурятской АССР). — В сб. "Третье совещание по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР". Тезисы докладов. Изд-во ЛГУ, 1971.
- Бегехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В сб. "Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях". Изд-во АН СССР, 1953.
- Беус А. А., Северов Э. А., Ситнин А. А., Субботин К. Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). Изд-во АН СССР, 1962.
- Боголепов В. Г., Найденов Б. М., Польшваный Э. Я. Изотопный состав аргона в газовой-жидких включениях кварца месторождения Акчатау и его генетическое значение. — Вестник АН КазССР, 1970, вып. 12.
- Борина А. Ф. Водно-солевые растворы при высоких давлениях и температурах как возможная среда переноса рудных элементов в гидротермальных процессах. — Геохимия, 1963, № 7.
- Браун К. Н., Ашихмина Н. А., Магидович Т. С. Особенности распределения акцессорных минералов в нижнепалеозойских и мезозойских гранитоидах нижнего течения р. Джиду. — В сб. "Акцессорные минералы и элементы как критерии комагматичности и металлогенической специализации магматических комплексов". Изд-во "Наука", 1965.
- Брызгалин О. В. О генезисе шеелита в месторождениях скарнового типа. — Геохимия, 1958, № 3.
- Брызгалин О. В. Перенос и отложение вольфрама в скарнорудном процессе (на примере месторождения Тырнауэ). Автореф. канд. дисс. М., 1960.
- Брызгалин О. В. Экспериментальные исследования в области генезиса эндогенных вольфрамовых месторождений. — В сб. "Геохимические исследования в области повышенных температур и давлений". Изд-во "Наука", 1965.
- Брызгалин О. В. О влиянии состава растворов на форму переноса воль-

- фрама в гидротермальных условиях. - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1967.
- Брызгалин О.В. Перенос и отложение вольфрама кислыми гидротермальными растворами. - В сб. "Геохимия гидротермального рудообразования". Изд-во "Наука", 1970.
- Брызгалин О.В. Еще раз о формах переноса вольфрама в гидротермальных условиях. - Геохимия, 1972, № 1.
- Брызгалин О.В., Пискарева Т.Е. Экспериментальные данные по растворимости H_2O_4 в присутствии кремниевой кислоты в высокотемпературных водно-солевых растворах. - В сб. "Третье совещание по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР". Тезисы докладов. Изд-во ЛГУ, 1971.
- Булдаков И.В. Новые данные к изучению зависимости состава вольфрамитов от условий их образования. - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1971.
- Буслаев Ю.А., Давидович Р.Л. О некоторых оксофторомолибдатах и оксофторовольфраматах калия. - Ж. неорг. химии, 1965, 10, вып. 8.
- Буслаев Ю.А., Давидович Р.Л. Получение некоторых комплексных фторидов молибдена и вольфрама и их свойства. - Докл. АН СССР, 1965, 164, № 6.
- Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. - Геохимия, 1962, № 7.
- Виноградов А.П., Вайнштейн Э.Е., Павленко Л.И. Вольфрам и молибден в изверженных горных породах. - Геохимия, 1958.
- Галецкий Л.С. Необычный тип вольфрамового оруденения в северо-западной части Украинского щита. - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1971.
- Геохимия молибдена и вольфрама. М., "Наука", 1971.
- Глюк Д.С., Анфилогов В.Н. Фазовые равновесия в системе гранит - H_2O - KF . Докл. АН СССР, 1973, 210, № 4.
- Горжевский Д.И., Королев Г.Г., Крейтер И.В. О возможных источниках металлов при образовании полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного поля. - В сб. "1-й Междунар. геохим. конгресс", т. II. "Гидротермальные процессы". М., 1973.
- Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Изд-во "Химия", 1971.
- Денисенко В.К. О зависимости состава минералов изоморфного ряда ферберит - гюбнерит от парагенезиса. - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1971.
- Жариков В.А., Омеляненко Б.И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогенетическими исследованиями. - В сб. "Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенетических исследованиях рудных районов". Изд-во "Недра", 1965.
- Захарченко А.И. О времени и физико-химических условиях мобилизации, переноса и отложения вольфрама и олова в постмагматических процессах (на примере внутригранитных камерных пегматитов). - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1971.
- Зейлик Б.С., Альперович Е.В. Критерии поисков комплексных вольфрамовых месторождений в Центральном Казахстане. - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1971.
- Иванова Г.Ф. О содержании вольфрама, олова и молибдена в гранитах в связи с наличием в них олово-вольфрамовых месторождений. - Геохимия, 1963, № 5.
- Иванова Г.Ф. Термодинамическая оценка возможности переноса вольфрама в виде галогидных соединений. - Геохимия, 1966, № 10.

- Иванова Г. Ф., Ходаковский И. Л. Формы миграции вольфрама в гидротермальных условиях. - *Геохимия*, 1968, № 8.
- Иванова Г. Ф., Студеникова З. В. Физико-химическая характеристика условий образования грейзеновых вольфрамитовых месторождений (Восточное Забайкалье). - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1971.
- Иванова Г. Ф. Об условиях отложения ферберита в гидротермальных растворах. - В сб. "Геохимия гидротермального рудообразования". Изд-во "Наука", 1970.
- Иванова Г. Ф., Максимюк И. Е. Зависимость состава вольфрамитов от ряда геолого-минералогических и физико-химических факторов. - *Геохимия*, 1971, № 9.
- Иванова Г. Ф., Ходаковский И. Л. О состоянии вольфрама в гидротермальных растворах. - *Геохимия*, 1972, № 11.
- Иванова Г. Ф. Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. Изд-во "Наука", 1972.
- Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Изд-во "Химия", 1966.
- Казицын Ю. В., Тимонина З. Г., Архипович Е. Н. Вольфрам в мезозойских гранитоидах Забайкалья. - В сб. "Третье совещание по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР". Тезисы докладов. Изд-во ЛГУ, 1971.
- Калинин Д. В. О роли сильных электролитов в постмагматических минералообразующих растворах. - *Геохимия*, 1964, № 2.
- Камышов Б. С., Кошелев И. П., Шишакин О. В. О возможности применения активационных методов для поисков месторождений вольфрама по ореолам фтора. - В сб. "Третье совещание по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР". Тезисы докладов. Изд-во ЛГУ, 1971.
- Карпова Е. Д., Ивашенцев А. Г. Скарны. - В сб. "Измененные околорудные породы и их поисковое значение". Госгеолтехиздат, 1954.
- Колонин Г. Р., Широносова Г. П. Изучение образования ферберита и сульфидов железа в гидротермальных условиях. - В сб. "Проблемы региональной геологии и петрографии Сибири и методы геохимических и геофизических исследований". Новосибирск, 1970.
- Колонин Г. Р., Широносова Г. П. Условия образования ферберита, тушгстенита и минералов железа по термодинамическим данным. - Докл. АН СССР, 1970, 193, № 4.
- Колонин Г. Р., Широносова Г. П. Условия образования минералов вольфрама и железа на основании термодинамических расчетов в электрохимической системе Fe - W - S - H₂O. - В сб. "Материалы по генетической и экспериментальной минералогии", т. УП. Новосибирск, изд-во "Наука", 1972.
- Коренбаум С. А. Физико-химические условия кристаллизации минералов вольфрама и молибдена в гидротермальных средах. Изд-во "Наука", 1970.
- Коржинский А. Ф. Влияние состава гидротермальных растворов и боковых пород на отложение руд некоторых вольфрамовых и свинцово-цинковых месторождений. - *Геол. рудных месторождений*, 1962, № 1.
- Котульский В. К. Месторождения Сугатовского рудника и Сургутановского прииска на Алтае. - В кн. "Материалы общей и прикладной геологии". Геолком, 1926, вып. 40.
- Краускопф К. Б. Горные породы как источник металлоносных флюидов. - В сб. "Геохимия гидротермальных рудных месторождений". Изд-во "Мир", 1970.
- Краускопф К. Б. Содержание тяжелых металлов в магматическом паре при 600°C. - В сб. "Проблемы эндогенных месторождений", т. 1. ИЛ, 1960.
- Левашов Г. Б., Недашковский П. Г. Закономерности распределения вольфрама в некоторых гранитоидных массивах Дальнего Востока. - В

- сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1971.
- Левицкий О. Д. Вольфрамовые месторождения Восточного Забайкалья. - В сб. "Месторождения редких и малых металлов СССР", т. 2. Изд-во АН СССР, 1939.
- Магакьян И. Г. Рудные месторождения. Госгеолтехиздат, 1955.
- Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1955.
- Митрофанская С. Н., Кузнецов Э. Ф., Ингин А. С. Вольфрам как индикатор геохимической специализации гранитов Акчатау. - В сб. "Материалы 1-й республ. научно-теоретической конференции молодых геологов Казахстана". Алма-Ата, изд-во "Наука", 1968.
- Мясников В. С. Получение синтетического шеелита и некоторые соображения о его генезисе в природе. - Докл. АН СССР, 1941, 33, № 6.
- Назаренко В. А., Полуэктова Е. Н. Катионные гидросокомплексы вольфрама (VI) и химизм его взаимодействия с бензогидроксамовой кислотой. - Ж. неорг. химии, 1969, 14, вып. 1.
- Наумов В. Б., Иванова Г. Ф. О температурах образования вольфрамитовых месторождений грейзенового типа в Восточном Забайкалье. - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1967.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). Атомиздат, 1971.
- Наумов Г. Б., Ходаковский И. Л. Термодинамический анализ факторов образования минералов гидротермальных месторождений. - В сб. "1-й Междунар. геохим. конгресс", т. II. "Гидротермальные процессы". М., 1973.
- Нечелюстов Н. В. О стадиях процесса минерализации на месторождениях скарново-вольфрамовой формации Средней Азии. - В сб. "Второе совещание по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР". Тезисы докладов. Изд-во ЛГУ, 1968.
- Нечелюстов Н. В. Геологические основы методики перспективной оценки скарново-шеелитовых месторождений Средней Азии. - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1971.
- Никитина Е. А. Гетерополисоединения. Госхимиздат, 1962.
- Онтюев Д. О. О возможной роли фторгидросульфидных комплексов в переносе металлов рудоносными растворами при образовании некоторых редкометалльных месторождений. - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1967.
- Орлов Р. Ю. О соотношении между шеелитом, вольфрамитом и сульфидами. - Докл. АН СССР, 1962, 147, № 1.
- Остафийчук И. М. К вопросу о распространении W и Sn в некоторых гранитных массивах Северного Казахстана. - Геохимия, 1963, № 1.
- Поярков В. Э. К вопросу о генезисе шеелитовых месторождений. - В сб. "Материалы по изучению контактных зон Средней Азии". Труды Узб. ФАН СССР, 1941, серия 8, вып. 6.
- Пэк А. В. Случай ясно выраженной зависимости степени оруденения от литологического состава вмещающих пород. - В сб. "Академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения и 45-летию научной деятельности". Изд-во АН СССР, 1946.
- Резник Л. Б., Коваленко П. Н. Полярнографическое определение pH начала растворения и вычисление произведения активностей вольфрамовой и ванадиевой кислот. - Укр. хим. ж., 1964, 30, вып. 5.
- Рыженко Б. Н. Ионные равновесия в условиях гидротермального процесса. - В сб. "Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур". Изд-во "Наука", 1965.

- Рыженко Б. Н. Основные закономерности термодинамики процесса электролитической диссоциации в высокотемпературных водных растворах. - Геохимия, 1974.
- Руб М. Г., Токсубаева Г. П., Чернов Б. С. Особенности состава и генезиса вольфрамоносного магматического комплекса одного из районов Приморья. - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1971.
- Соболев В. П. Устойчивость фторбериллатов щелочных элементов в гидротермальных растворах. - Геол. рудных месторождений, 1964, № 3.
- Сотников В. И., Изюмова Л. Г. О содержании вольфрама в гранитах интрузивных массивов Горного Алтая, характеризующихся различной рудоносностью. - Геохимия, 1965, № 2.
- Спицын В. И., Космодемьянская Г. В. Термохимическое исследование реакций взаимодействия кремне-12-вольфрамовой кислоты с едким натром. - Ж. неорг. химии, 1968, 13, вып. 8.
- Студеникова З. В., Глинкина М. И., Корнилова К. И. К геохимии вольфрама и молибдена. - Междунар. геол. конгресс, XXI сессия. Доклады сов. геологов. Госгеолтехиздат, 1960.
- Студеникова З. В., Иванова Г. Ф., Брызгалов О. В. Влияние физико-химических параметров на состав вольфрамитовой минерализации. - В сб. "Счерки современной геохимии и аналитической химии". Изд-во "Наука", 1972.
- Стрижкова А. А. Распределение вольфрама в гранитоидах Арминского комплекса (Приморье). - В сб. "III совещание по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР". Тезисы докладов. Изд-во ЛГУ, 1971.
- Таусон Л. В., Козлов В. Д., Кузьмин М. И. Геохимические критерии потенциальной рудоносности гранитоидных интрузий. - В сб. "Проблемы геохимии и космологии". Доклады сов. геологов на XXIII сессии МГК. Изд-во "Наука", 1968.
- Тугаринов А. И., Наумов Г. В. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования. - В сб. "1-й Междунар. геохим. конгресс", т. II. "Гидротермальные процессы". М., 1973.
- Ушаков Н. Д., Троянов М. Д., Лиценмайер Н. В. Некоторые сведения о находке шеелита в гидротермально измененных магматических, осадочно-метаморфических и других породах. - Сов. геология, 1956, № 53.
- Феодотьев К. М. О формировании гидротермального раствора, содержащего вольфрам и молибден. - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1971.
- Хитаров Н. И., Рыженко Б. Н. Об условиях возможного существования кремнемолибдата натрия в рудообразующих растворах. - В сб. "Экспериментальные исследования в области глубинных процессов". Изд-во АН СССР, 1962.
- Ходаковский И. Л. Термодинамические свойства некоторых веществ в водных растворах в интервале температур 25-350°C. Автореф. канд. дисс. М., 1969.
- Ходаковский И. Л. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (энтропии ионов в водных растворах). - Геохимия, 1969, № 1.
- Хренов П. М. Об одном случае литологического контроля вольфрамового оруденения. - Докл. АН СССР, 1955, 100, № 5.
- Хрущов Н. А. Тырны-Ауз. - Сов. геология, 1958, № 2.
- Чернов В. И., Карабанов В. А., Кроль О. Ф. Шеелитовая минерализация в кварцево-мусковито-альбитовых метасоматитах. - В сб. "III совещание по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию

- вольфрамовых месторождений СССР". Тезисы докладов, Изд-во ЛГУ, 1971.
- Чичинадзе К.И. Металлогения Горной рачи и Сванетии в связи с геологическим строением области. Изд-во АН СССР, 1945.
- Щербина В.В. *Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации.* - В сб. "Вопросы геохимии и минералогии", Изд-во АН СССР, 1956.
- Щербина В.В. Основы геохимии. Изд-во "Недра", 1973.
- Эллис А.Дж. Химия некоторых исследованных геотермальных систем. - В сб. "Геохимия гидротермальных рудных месторождений". Изд-во "Мир", 1970.
- Ястребова Л.Ф., Борина А.Ф., Равич М.И. Растворимость молибдата и вольфрамата кальция в водных растворах хлоридов натрия и калия при высоких температурах. - Ж. неорг. химии, 1963, 8, вып. 1.
- Яцимирский К.Б., Романов В.Ф. Кинетика и механизм реакции окисления фенилендиамина иодатом калия в присутствии соединений W. - Ж. неорг. химии, 1965, 10, вып. 7.
- Яцимирский К.Б., Прик К.Е. Комплексообразование W с некоторыми неорганическими лигандами в разбавленных растворах. - Ж. неорг. химии, 1964, 9, вып. 8.
- Alfeld F. Zink und Wolfram. - Metall. Rohstoffe, 1958, 2.
- Daubree A. *Recherches sur la production artificielle de quelques especes minerales, cristallines, particulierelement de l'oxyde d'etain, de l'oxyde de titane, et du quartz; observations sur l'origine des filons titaniferes des Alpes.* C.R. 1849, 29.
- Dekate J.G. *lungesten occurences in India and their genesis.* - Philos. Dr. thesis, Nagpur. Univ. Acta Univ. Carolinae, Geol., 1963, N 1.
- Dunkan I.F., Kepert D.L. Polyanion equilibria in aqueous solution. The quantitative analysis of acidified tungstate solutions. - J. Chem. Soc., 1961, N 12.
- Gannet K.W. Experiments relation to the enrichment of tungsten ores. - Econ. Geol., 1919, N 1.
- Glemser O., Wendlands H.G. Gaseous hydroxides. - Chem. Radiochem. Acta, 1958, 12, N 2/3.
- Gundlach H., Thormann W. Versuch einer Deutung der Entstehung von Wolfram und Zinnlagerstätten. - Z. Dtsch. Geol. Ges., 1960, 112.
- Jander G., Fiedler B. Über den Molekular-zustand von Fluoro-Wolframaten in wärriger Lösung. - Z. Anorg. Allgem. Chem., 1961, 308, H 1/6.
- Pentcheva E.H. Transition of some anionogenic microcomponents from rocks and minerals into the hydrothermal phase interacting eith them. - Докл. Болг. АН, 1972, 25, N 10.
- Scrivenor J.B. *The geology of Malayan are deposit.* London, 1928.
- Schwarzenbach G., Meier J. Formation and investigation of unstable protonation and deprotonation products of complexes in aqueous solution. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 8.
- Schmitz-Dumont O., Oppengoff P. Über das Verhalten von Molybden und Wolfram. - Oxyd gegenüber wärrigen Kalium - fluorid. - Z. Anorgan. Allgem., Chem., 1954, 275.
- Studenikova Z.V., Ivanova G.F., Bryzgalin O.V. *On the possible source and transportation of tungsten in the formation of deposit of greisen type.* - Internat. Union Geol. Sci. A. N 2 Problems of hydrothermal ore deposition. Schweizerbart, Stuttgart, 1970.
- Tweto O. Scheelite in the Precambrian gneisses of Colorado. - Econ. Geol., 1960, 55.
- Villbourn E.S., Ingham F.T. *The geology of the sheelite mine Kramat Pulai Tin Limited, Kinta, Federated Malay States.* - Geol. Soc. London, Q.J., 1933, 89.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава I	
ВОЗМОЖНЫЕ ФОРМЫ ПЕРЕНОСА ВОЛЬФРАМА В ГИДРОТЕРМАЛЬ- НЫХ РАСТВОРАХ	5
Перенос вольфрама в виде галоидных (оксигалоидных) соединений,	-
Данные по системе WO_3-H_2O в геохимическом аспекте	9
О растворимости вольфрамовой кислоты в водно-солевых растворах	18
Геолого-минералогические и экспериментальные обоснования гипотезы о переносе вольфрама умеренно щелочными растворами	23
О геохимическом значении полимеризованных соединений вольфрама	29
Фторкомплексные соединения вольфрама как одна из вероятных форм его переноса	37
Связь вещественного состава вольфрамовых минералов с условиями их образования	42
Глава II	
О ГЕНЕТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ВОЛЬФРАМОВОГО ОРУДЕНИЯ С МАГМАТИЗМОМ И ПРОБЛЕМА ИСТОЧНИКА РУДНОГО ВЕЩЕСТВА	
Распределение вольфрама в изверженных горных породах и вопрос о "потенциальной рудоносности" интрузий	47
Мобилизация вольфрама в связи с постмагматическими (метасоматическими) процессами	56
ЛИТЕРАТУРА	66

Олег Владиславович БРЪЗГАЛИИ

ГЕОХИМИЯ ВОЛЬФРАМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ

Утверждено к печати ордена Ленина институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Редактор Т.П. Назарова, Редактор издательства И.А. Клинова
Художественный редактор В.А. Чернецов, Технический редактор Н.А. Посканиная

Подписано к печати 10/VI-76 г. Т - 10841. Усл.печ.л. 4,5. Уч.-изд.л. 5,2
Формат 60x90 1/16. Бумага офсет, № 1. Тираж 800 экз, Тип.зак. 1163 Цена 52 коп.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
1-я типография издательства "Наука", 199034, Ленинград, В-34, 9-я линия. 12

2

52 коп.

1962

1

1