

I МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ КОНГРЕСС

СССР, Москва, 20—25 июля 1971

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ



ДОКЛАДЫ

II

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

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

I МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ГЕОХИМИЧЕСКИЙ КОНГРЕСС

СССР, Москва, 20-25 июля 1971 г.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Том II

Москва 1973

877

Ответственный редактор
академик А.П.Виноградов

Члены редколлегии:

академик Д.С.Коржинский,
член-корр. АН СССР А.И.Тугаринов,
член-корр. АН СССР Н.И.Хитаров,
член-корр. АН СССР А.Б.Ронов,
канд. геол.-мин. наук З.В.Студеникова.

Текст сборника к печати подготовили:

канд. хим. наук И.Л.Ходаковский,
канд. геол.-мин. наук В.Б.Наумов,
канд. геол.-мин. наук С.Ф.Карпенко,
канд. геол.-мин. наук В.П.Волков.



ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Тугаринов А.И., Наумов В.Б. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования.....	7
Наумов Г.Б., Ходаковский И.Л. Термодинамический анализ факторов образования минералов гидротермальных месторождений	20
Ричардс Дж.Р. Представление о непосредственном источнике свинца в рудообразующих растворах на основании свинцово-изотопных данных	33
Виноградов В.И. Источники серы рудных месторождений по изотопным данным.....	45
Суджийский В. Некоторые геохимические особенности металлогении Бразильской платформы	54
Малахов А.А., Денисенко Е.А. Вариации изотопного состава серы сурьмяных минералов некоторых эндогенных месторождений	72
Минчева-Стефанова Н., Амов Ел. Изотопный состав свинца стратиформных полиметаллических месторождений Болгарии и его значение для выяснения их генезиса....	84
Лиров К.К. О эндогенной геохимии гелия, аргона и азота.	97
Костов И. Кристаллохимическое расслоение элементов в земной коре и генезис гидротермальных растворов...	109
Волынец В.Ф., Задорожный И.К., Флоренский К.П. Изотопный состав и геохимическое поведение газовых компонентов в гидротермальном процессе	117
Горжевский Д.И., Королев Г.Г., Крейтер И.В. О возможных источниках металлов при образовании полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного поля.....	123
Шербаков Ю.Г., Рослякова Н.В., Павлова Л.К., Мельникова Р.Д. Геохимия золота в процессах образования гидротермальных золоторудных месторождений	137
Иванов В.В., Мейтуз Г.М. Геохимические особенности главных типов эндогенных рудных районов	143

Соколова Н.Т., Моторина З.М., Кремнева М.А. Органическое вещество в процессе околожильного гидротермального метасоматоза	стр. 155
Александров С.М. Некоторые черты геохимии олова на месторождениях бора магнезиально-скарновой формации	164
Маршалл У.Д. Предсказания в геохимии по поведению водных растворов электролитов до высоких температур и давлений	174
Крюков П.А., Старостина Л.И., Тарасенко С.Я., Павлюк Л.А., Смоляков Б.С., Ларионов Э.Г. Константы ионизации угольной, сероводородной, борной и серной кислот при повышенных температурах	186
Рыженко Б.Н., Чернушевич В.А. Сжимаемость при процессе электролитической диссоциации	199
Валяшко В.М., Равич М.И. Изменение фазовых равновесий в водных системах Р - Q типа при увеличении числа нелетучих компонентов	214
Штрибель Г. Растворимость мусковита в гидротермальных условиях	225
Алехин Ю.В., Зотов А.В., Колпакова Н.Н. Ионные равновесия в современной гидротермальной системе Кальдеры Узон на Камчатке	242
Ломоносов И.С., Полетаева Л.Б., Шпейзер Г.М. Современные гидротермы Прибайкалья и их роль в формировании фторсодержащей минерализации	252
Лебедев Л.М. Основные особенности геохимии современных металлоносных гидротерм	263
Колонии Г.Р., Аксенова Т.П. Влияние температуры на комплексообразование в хлоридных растворах некоторых рудообразующих металлов	270
Учаев И.В., Малинин С.Д., Хитаров Н.И. Физико-химические основы формирования гидротермального барита и некоторых типичных ассоциаций, включающих барит	281

Вилор Н.В., Шкарупа Т.А. Растворение тонкодисперсного золота в гидротермальных растворах при высоких температурах и давлениях (экспериментальное исследование).....	292
Челищев Н.Ф. Ионный обмен как фактор геохимической дифференциации элементов в гидротермальных и надкритических условиях (экспериментальные данные).	301
Цамбел Б., Яркоцкий Я. Микроэлементы в халькопиритах..	312
Радкевич Е.А., Кокорин А.М., Кокорина Д.К., Коростелев П.Г. Содержание элементов-примесей в сульфидах и касситерите как индикатор температуры и глубины образования оловорудных месторождений Комсомольского района (Дальний Восток СССР).....	333
Жариков В.А., Алехин Ю.В. Фильтрационный эффект как причина эволюции состава гидротермальных растворов..	346
Бауманн Л., Гарцер Д., Леедер О. Вклад в исследование характера минералообразующих растворов на некоторых гидротермальных месторождениях ГДР.....	364
Федорчук В.П. Геохимия телетермальных месторождений....	385
Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С. Геохимические особенности поведения сурьмы в свинцово-сурьмяном минералообразовании	392
Барнс Дж. Образование кремнисто-карбонатных пород (лиственитов) из серпентинитов в Калифорнии, США.....	404
Говоров И.Н. Термодинамика грейзенового процесса (на примере дальневосточных месторождений).....	413
Озерова Н.А. К геохимии ртути в гидротермальном процессе	429
Петровская Н.В., Элинсон М.М., Николаева Л.А. Состав и условия образования газовых включений в самородном золоте	441
Григорян С.В. О вертикальной зональности первичных геохимических ореолов гидротермальных месторождений...	452
Лазько Е.М., Дорошенко Ю.П., Колтун Л.И., Ляхов Ю.В., Мязь Н.И., Пизнир А.В. Процессы гидротермального минералообразования на месторождениях Восточного Забайкалья	461

	стр.
Бабчан Я. К теории метасоматического замещения карбонатов минералами железа	470
Пампура В.Д., Кочергин В.Н., Балышев О.А. Физико-химические условия гидротермального образования с точки зрения теории тепло- и массообмена.....	480
Балицкий В.С. Геохимические условия вхождения некоторых элементов-примесей в кристаллы кварца.....	491
Каложный Вл.А. Результаты измерения рН жидких включений в минералах и основные закономерности формирования занорышевых пегматитов Украины.....	500
Ивасаки И., Одава Т., Иосида М., Санемаса И., Осака Дж., Омори Т. Экспериментальные исследования гидротермального процесса динамическим методом.....	514
Чоудри А., Ганда Б. Высокое содержание лития, рубидия и цезия в водах термальных источников, отложениях источников и залежах буры в долине Пуга, Кашмир (Индия),	523
Баранова Н.Н., Суцевская Т.М. Концентрация рудных элементов в гидротермальных растворах и условия их осаждения.....	531
Эскенази Г., Кольковский Б., Петров П.П. Элементы-примеси в галените некоторых свинцово-цинковых месторождений Маданского рудного поля (Болгария).....	542
Вудс Р.Т., Флейшер Р.Л., Прайс П.Б. Применение детекторов треков частиц в геохимии и геохронологии, включая открытие второго выпадения тектитов в Австралии и поиски самопроизвольно делящихся трансурановых элементов в природе	556

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО
МИНЕРАЛОБРАЗОВАНИЯ

А.И.ТУГАРИНОВ, В.Б.НАУМОВ

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И.Вернадского, Москва, СССР

Настоящее сообщение ставит своей задачей изложение наиболее объективных данных, главным образом экспериментального характера, о некоторых физико-химических параметрах, при которых осуществляется гидротермальное минералообразование.

Известно, что природные минералы не являются идеально однородными, так как очень часто на гранях кристаллов в процессе роста образуются и затем консервируются включения той маточной среды, из которой кристаллы растут. Исследование включений минералообразующих сред позволяет определять те физико-химические параметры, при которых происходила кристаллизация минералов: температуру, давление, агрегатное состояние минералообразующей среды, ее плотность, вязкость, химический состав и концентрацию, кислотность и т.д.

Не останавливаясь на вопросах теории, методики и техники исследований включений в минералах, подробно изложенных в работах Н.П.Ермакова, Г.Г.Леммлейна, Э.Реддера и других ученых, рассмотрим только основные выводы, которые следуют из полученных этим путем результатов. Отметим, что проанализировано более 3000 определений по минералам почти 1000 месторождений мира.

I. О температурах гидротермального минералообразования.

Под термином "гидротермальное" мы понимаем минералообразование, протекающее при участии водных растворов безотносительно их происхождения.

По визуальным наблюдениям температур гомогенизации включений в прозрачных минералах устанавливается достаточно широкий диапазон температур гидротермальных растворов: от самых низких, менее $50-40^{\circ}\text{C}$, до весьма высоких, достигающих $700-800^{\circ}$, даже 850° . Естественно, что столь высокие температуры, значи-

тельно превышающие критическую температуру чистой воды (374°), возможны лишь для очень концентрированных растворов с концентрацией солей до нескольких десятков весовых процентов. При охлаждении растворов в связи с понижением растворимости во включениях кристаллизуются минералы-узники, количество которых иногда более десяти.

Интересно отметить, что область существования силикатных расплавов по данным изучения включений в минералах магматических пород приходится на температуры от $1600-1500^{\circ}$ до $650-600^{\circ}$. Таким образом, в интервале $850-600^{\circ}$ возможно существование как силикатных расплавов, так и гидротермальных растворов, но при этом силикатные расплавы должны быть значительно обогащены летучими, а гидротермальные растворы - солями.

На рис. I сведены данные по температурам гомогенизации и декрепитации включений в тех минералах, число определений для которых составило более десяти. Таких минералов - 27. Числитель дроби, стоящей после названия минерала, означает количество определений, а знаменатель - количество месторождений. Как видно из рисунка, для некоторых минералов накоплены достаточно представительные данные: для кварца имеется 1115 определений из 490 месторождений мира, для флюорита - соответственно 489/211, кальцита - 362/209, сфалерита - 242/136, касситерита - 121/75 и т.д. Толщина полос построена в зависимости от количества определений средних температур гомогенизации и декрепитации, попадающих в температурный интервал 50° . Принято 5 обозначений: менее 5% определений, 5-10%, 10-20%, 20-40% и более 40%.

Как видно из рисунка, для некоторых минералов, таких как топаз, апатит, гранаты, кварц, кальцит, интервал возможных температур кристаллизации достаточно большой: $600-700^{\circ}$ и более; для других минералов, таких как вольфрамит, турмалин, киноварь, барит, этот интервал не превышает $200-250^{\circ}$.

Следует обратить внимание на следующий факт. Для ряда минералов интервал возможных температур образования составляет несколько сот градусов, но оказывается, что для многих из них существует сравнительно узкий интервал наиболее благоприятных

температур образования независимо от района нахождения, возраста, геолого-структурной позиции месторождений, их типов и т.д. Это наглядно видно из таблицы I. Взят интервал 150° . Для касситерита на температуры $450-300^{\circ}$ приходится 78% определений, для берилла ($400-250^{\circ}$) - 83% определений, для турмалина ($400-250^{\circ}$) - 92% определений и т.д. Для антимонита и киновари большинство определений ложатся даже в 100° интервал: антимонит ($150-50^{\circ}$) - 84% определений, киноварь ($150-50^{\circ}$) - 73% определений.

II. Агрегатное состояние и плотность гидротермальных

Флюидов.

Визуальные наблюдения фазового состава включений при комнатной температуре и последующие наблюдения при нагревании по выявлению фазового состояния при их гомогенизации дают объективные данные об агрегатном состоянии минералообразующих сред и их плотности. Такие данные сведены в таблице 2. В первой графе указаны минералы (их 25), во второй - количество определений, затем - агрегатное состояние среды при кристаллизации этих минералов: газовое, газовое + жидкое, что свидетельствует о вскипании растворов, и жидкое.

Для турмалина получены следующие цифры: 9% определений характеризует газовое состояние, 16% определений - газовое + жидкое, 75% - только жидкое состояние. Для других минералов эти цифры соответственно следующие: топаз - 10-14-76%, берилл - 2-19-79%, кварц - 5-9-86% и т.д. Таким образом, совершенно очевидно, что в подавляющем большинстве случаев кристаллизация отмеченных выше минералов, даже таких сравнительно высокотемпературных, как топаз, берилл и турмалин, происходит из жидких растворов.

Если сопоставить данные по температурам гомогенизации включений и данные по агрегатному состоянию минералообразующих сред, то можно оценить плотность гидротермальных флюидов. Как было видно из представленных результатов (табл. 2, рис. I), для большинства минералов гомогенизация происходит в жидкую фазу при температурах не выше $350-400^{\circ}$, а плотность таких растворов

достаточно высокая - не менее $0,5 \text{ г/см}^3$. Температуры гомогенизации включений порядка $400-600^\circ$ и более возможны лишь в случае сильно концентрированных растворов также с достаточно высокой плотностью. В целом наиболее характерны плотности гидротермальных растворов порядка $0,7 - 1,0 \text{ г/см}^3$.

Для тех случаев, когда включения гомогенизируются в газовую фазу, очень часто устанавливается, что последняя представляет собой не водяной пар низкой плотности (менее $0,1 \text{ г/см}^3$), а углекислоту достаточно высокой плотности, порядка $0,35 - 0,9 \text{ г/см}^3$, для диагностики которой нередко необходимо охлаждение включений ниже 20°C .

Углекислота оказалась чрезвычайно характерным компонентом гидротермальных растворов. Уже первые микроскопические наблюдения при комнатных или более низких температурах позволяют очень часто выявить во включениях наличие жидкой фазы углекислоты, что указывает на содержание CO_2 более $80-100 \text{ г/л}$. В настоящее время число наблюдений, фиксирующих присутствие жидкой углекислоты в газожидких включениях, превышает многие сотни. Она обнаружена в 21 минерале: дистене, топазе, берилле, турмалине, кварце, апатите, альбите, касситерите, шеелите, вольфрамите, сфалерите, реальгаре, аурипигменте, киноваре, флюорите, кальците, доломите, сидерите, ангидрите, барите и вевеллите.

В институте геохимии и аналитической химии разработан метод определения концентрации углекислоты в гомогенном растворе путем одновременного определения H_2O и CO_2 из одной навески с чувствительностью порядка нескольких гамм и относительной ошибкой 10% (Миронова и Наумов, 1967). Некоторые данные, полученные этим методом, о максимальных концентрациях углекислоты в кварцах разной температуры образования приведены в таблице 3.

В образцах кварцев из куммингтонитовых сланцев Криво-рожья содержание CO_2 достигало $4200 \text{ г/л H}_2\text{O}$, в горном хрустале из Южного Урала - 2000 г/л . В этих образцах во включениях углекислота значительно преобладает над водой. Высокие содержания углекислоты зафиксированы в кварцах многих вольфрамито-

вых месторождений - до 380 г/л (Наумов и Иванова, 1971). С понижением температуры уменьшаются и значения максимальных концентраций. В горном хрустале из Полярного Урала с температурой 205-180° концентрация CO₂ равна 170 г/л, а в более низкотемпературных кварцах из миндалин в эффузивах Забайкалья - 90 г/л.

Значительные концентрации углекислоты обнаружены также и в некоторых непрозрачных рудных минералах. В вольфрамитах содержание CO₂ достигает 360 г/л, антимоните - 330 г/л и настуране - 120 г/л H₂O.

По-видимому, следует усилить экспериментальные работы именно с водно-углекислыми растворами, при этом учитывая возможные концентрации углекислоты в природных гидротермах.

Однако уже сейчас мы можем сделать вывод о том, что гидротермальные растворы нередко представляют собой весьма насыщенные CO₂ природные воды с превышением в отдельных случаях концентрации углекислоты по сравнению с минеральными водами типа "нарзан" на 2-3 порядка. Такие растворы способны к переносу рудных компонентов в виде сложных карбонатных комплексов.

III. О давлении при гидротермальном минералообразовании

На представленном графике (рис.2) сведены те данные, где по газовой-жидким включениям были определены как температуры, так и давления при кристаллизации минералов. Таких определений по всем месторождениям мира - 160, из них наших данных - 60. Если для образца какого-либо минерала одной генерации интервал давлений был менее 100 бар, то бралось среднее значение, если же этот интервал превышал 100 бар, то на график наносились крайние значения этих определений.

Следует учесть, что во многих случаях получены только минимальные значения давлений, и, следовательно, действительные величины находятся в области еще больших давлений.

Как видно из представленных данных, гидротермальное минералообразование осуществляется при высоких давлениях: от первых

сoten до 1500-2000 и даже более бар. Практически отсутствует область пневматолитовых процессов, т.е. область высоких температур и малых давлений (соответственно и малых плотностей).

Следует обратить внимание на следующий факт. В геологической литературе давления гидротермальных растворов оценивались в большинстве случаев в соответствии с гидростатической (100 атм/км) или литостатической (250-270 атм/км) нагрузкой. Для тех месторождений, где по геологическим данным оценены глубины в период минералообразования и по включениям в минералах определены давления, оказалось, что реальные значения давлений при формировании месторождений могут значительно превосходить величину не только гидростатической, но даже литостатической нагрузок (Тугаринов и Наумов, 1969; Долгов, Мельгунов и др., 1970). По-видимому, благодаря этому избыточному давлению и происходит восходящее движение гидротермальных растворов.

Поскольку процессы гидротермального минералообразования происходят на фоне тектонических подвижек, то довольно часто отмечаются случаи значительных флуктуаций давлений, приводящие к падению давлений на несколько сот бар. Если гидротермальные растворы содержат малое количество летучих, т.е. эти растворы типа $H_2O - NaCl$, то обычно такие растворы не вскипают, поскольку давление насыщенного пара таких систем мало, а общее давление, как это было видно из представленных данных, велико. В случае же значительных количеств летучих, главным образом углекислоты, падение давления приводит к вскипанию растворов и выделению углекислоты в собственную фазу. Этот процесс может вызвать разрушение карбонатных комплексов металлов, установленных для урана, свинца и других элементов.

Как было показано ранее (Тугаринов и Наумов, 1969), для окислов урана характерны два температурных рубежа: один при $100-200^{\circ}$, другой при $250-350^{\circ}$. Одновременно с температурами изученные давления равны 500-1000 бар для низкотемпературных месторождений и 1500-2500 бар для высокотемпературных месторождений. Характер морфологии рудных тел и парагенезисов рудной минерализации подчеркивают это различие. Если низкотемпературный тип представлен жильными телами настурана в ассоциации

с другими рудными минералами, такими как галенит, сфалерит, молибденит и т.д., то высокотемпературный тип характеризуется мощными метасоматическими залежами, в которых окислы урана, представленные уранинитом, рассеяны в массе карбонатных минералов и не сопровождаются другими рудными минералами. Полученные данные позволяют говорить о двух принципиально разных механизмах снижения содержания углекислоты в гидротермах в момент рудообразования: либо при ее дегазации, либо при карбонатизации вмещающих пород. В обоих случаях рудообразование начинается при падении давления CO_2 , ведущего к разрушению карбонатных комплексов и садке окислов урана.

И наоборот, пока подобный раствор обогащен углекислотой, он служит мощным агентом выноса и выщелачивания урана из вмещающих пород, сквозь которые происходит его просачивание. Если допустить существование на пути таких растворов толщ, отличающихся повышенным содержанием урана, возникшими в ходе процесса их седиментации или элигенеза, - то это приведет к значительному возрастанию урана, свинца и других металлов в гидротермальном растворе.

Удаление углекислоты из гидротерм должно сказаться и на изменении кислотности растворов, что также в некоторых случаях может благоприятствовать рудоотложению.

В целом, полученная количественная шкала температур образования минералов достаточно хорошо согласуется с эмпирической последовательностью, установленной ранее благодаря упорному труду многих исследователей рудных месторождений. Однако данные о плотностях и агрегатном состоянии гидротермальных флюидов, их давлении, а также о содержании углекислоты, как это следует из приведенных примеров, вносят существенные коррективы в ранее сложившиеся представления. У нас нет никаких сомнений в том, что дальнейшие исследования включения минералообразующих сред позволят получить новые количественные данные в физико-химических параметрах гидротермального минералообразования и приблизят нас к пониманию истинных процессов, протекающих в земной коре при рудообразовании.

Таблица I

Данные о наиболее благоприятных температурах образования некоторых минералов

Минерал	Температурный интервал, °C	Количество определений, %
Касситерит	450-300	78
Берилл	400-250	88
Турмалин	400-250	92
Вольфрамит	400-250	89
Халькопирит	300-150	77
Галенит	250-100	78
Флюорит	250-100	78
Барит	200- 50	78
Кальцит	200- 50	72
Антимонит	150 - 50	84
Киноварь	150 - 50	78

Таблица 3

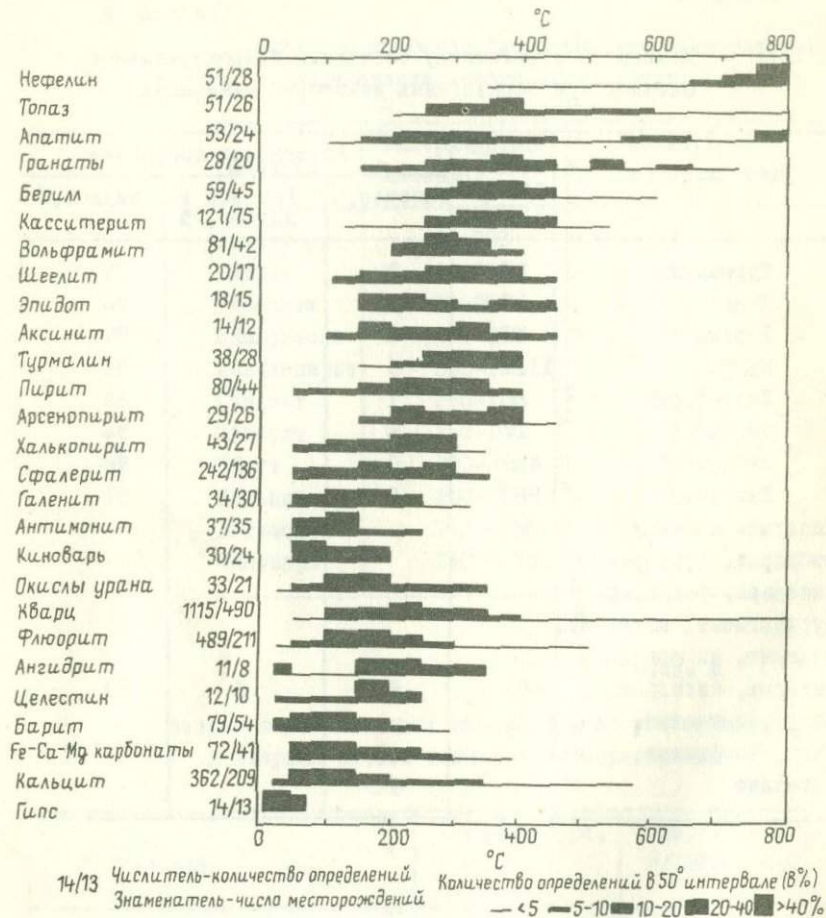
Данные о максимальных концентрациях углекислоты в кварцах равной температуры образования

Тип жил	Температура, °C	Содержание CO ₂ , г/1000 г H ₂ O
Кварцевые жилы, Криворожье	350-300	4200
Горный хрусталь, Южный Урал	330-320	2000
Кварц-вольфрамитовые жилы, Забайкалье	300-270	380
Горный хрусталь, Полярный Урал	205-180	170
Кварцевые миндалины в эффузивах, Забайкалье	170-140	90

Таблица 2

Данные по агрегатному состоянию гидротермальных флюидов при образовании некоторых минералов

Минерал	Количество определений	Агрегатное состояние		
		газовое, %	Газовое + жидкое, %	жидкое, %
Турмалин	32	9	16	75
Топаз	50	10	14	76
Берилл	48	2	19	79
Кварц	III 5	5	9	86
Касситерит	88	I	II	88
Эпидот	17	6	0	94
Флюорит	489	0	2	98
Кальцит	862	0	I	99
Сподумен, аксинит, гюбнерит, сфалерит, киноварь, реальгар, аурипигмент, магнезит, доломит, анкерит, сидерит, ангидрит, барит, целестин, гипс, апофиллит, вевелит	49I	0	I	99



357

Рис. 1. Сводный график температур гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений.

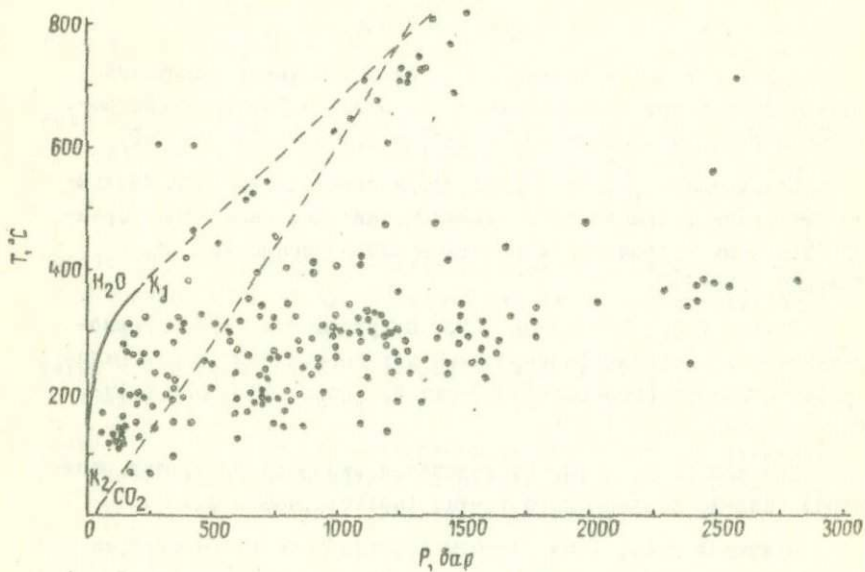


Рис. 2. Сводный график температур и давлений, определенных по газопо-жидким включениям.

478



507

Л И Т Е Р А Т У Р А

Базаров Л.Ш., Моторина И.В., 1970. Изучение включений в минералах методом замораживания. В сборнике "Проблемы петрологии и генетической минералогии", т.2, "Наука", 282-292.

Бакуменко И.Т., 1970. Исследование стекловатых и раскристаллизованных включений в магматических минералах. В сборнике "Проблемы петрологии и генетической минералогии", т.2, "Наука", 259-271.

Долгов Ю.А., Мельгунов С.В., Шугурова Н.А., 1970. Термодинамические условия формирования метаморфических пород Южно-Чуйского хребта (Юго-Восточный Алтай). Докл. АН СССР, т.192, № 4, 892-895.

Ермаков Н.П., 1950. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковского ун-та, Харьков, 460 стр.

Калижний В.А., 1965. Методы и результаты геобарометрии по газовой-жидким включениям. В сборнике "Минералогическая термометрия и барометрия", "Наука", М., 24-36.

Леммлейн Г.Г., 1956. Образование жидких включений в минералах и их применение в геологической термометрии. Геохимия, № 6, 84-94.

Миронова О.Ф., Наумов Г.Б., 1967. Метод определения концентрации углекислоты в газовой-жидких включениях. Геохимия, № 10, 1121-1123.

Наумов В.Б., Иванова Г.Ф., 1971. Баротермометрическая характеристика условий образования вольфрамитовых месторождений. Геохимия, № 6, 627-641.

Наумов В.Б., Малинин С.Д., 1968. Новый метод определения давления по газовой-жидким включениям. Геохимия, № 4, 432-441.

Тугаринов А.И., Наумов В.Б., 1969. Термобарические условия формирования гидротермальных урановых месторождений. Геохимия, № 2, 131-145.

- Deiche G., 1955. Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides. Paris, Masson et Cie, 126 p.
- Pomârleanu V.V., 1971. Geothermometria si aplicarea ei la unele minerale din România, Bucurest
- Poty B., 1969. La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'exemple du fillon de La Gardette (Bourg d'Oisans) et des filons du massif du Mont-Blanc. Sci. Terre, Mem, N 17, Nancy, 162 p.
- Roedder E. 1967. Fluid inclusions as samples of ore fluids. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, chapter 12, New York, 515-574
- Smith F.G., 1953. Historical development of inclusion thermometry. Univ. Toronto Press, Toronto, 149 p.
- Sorby H.C., 1858. On the microscopical structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. Journ. Geol. Soc. London, v. 14, part I, 453-500

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАКТОРОВ ОБРАЗОВАНИЯ
МИНЕРАЛОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

НАУМОВ Г.Б., ХОДАКОВСКИЙ И.Л.

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вер-
надского, Москва, СССР

Изучение факторов гидротермального минералообразования всегда имело целью вскрытие тех условий и причин, которые приводили к возникновению контрастных минеральных ассоциаций в конкретных участках земной коры. Направление подобных исследований может быть различно, однако нам представляется полезным и своевременным рассмотреть этот вопрос с позиций последних достижений в области термодинамики систем с участием водных растворов при повышенных температурах.

Дело в том, что во многих теориях эндогенного рудообразования вслед за классическими работами Эммонса, Линдгрена, Фермана температуре приписывалось особое, почти исключительное значение, возводившееся в ранг "точных законов порядка осаждения из растворов по мере охлаждения последних" (Ферман 1958, стр. 374). Делались попытки температурой объяснить все: и пространственное размещение месторождений, и их вертикальную зональность, и даже локализацию рудных столбов и линз.

Значительно меньшее внимание было уделено другой идее, которая неоднократно упоминается в работах В.И.Вернадского, подчеркивавшего особую роль химической диссиметрии земной коры и отдельных ее участков.

Гипотеза о главенствующей роли температуры в процессах отложения минералов из водных растворов базировалась главным образом на представлениях о значительном увеличении растворимости всех соединений с ростом температуры. Поскольку непосредственные экспериментальные данные для высоких температур в то время отсутствовали, основным подтверждением теоретических положений служили расчеты, выполненные при

допущении равенства нулю скачка теплоемкости химических реакций ($\Delta C_p^0 = 0$), что приводит к линейной зависимости произведения активности труднорастворимых минералов от $1/T$. Такие расчеты были опубликованы Ферхугеном (Verhoogен 1938), Гаррелсом (Garrels 1944), Чаманским (Czamanske 1959) и другими исследователями. Они давали возможность надеяться на достаточно высокую растворимость рудных минералов при температурах порядка 400 – 600°C. Быстрое уменьшение растворимости при снижении температуры выдвигалось в качестве основной причины гидротермального минералообразования.

Однако, накопившийся в последнее время экспериментальный материал показал несостоятельность подобного допущения. Оказалось, что для ионных равновесий в водных растворах приращение логарифма константы равновесия не только не сохраняет линейной зависимости от $1/T$, но может даже изменить свой знак на обратный, проходя через экстремум в пределах температур гидротермального процесса (Helgeson 1964, Наумов, Рыженко и др. 1968). Достаточно взглянуть на рисунок I, где показано соотношение произведения активности при линейной экстраполяции и при точном учете теплоемкостей (Наумов, Рыженко и др., 1971), чтобы убедиться, что для высоких температур такая экстраполяция вообще не применима. Соответственно должны быть внесены коррективы и в геологические представления основанные на этих данных.

Прежде всего следует обратить внимание на то, что термодинамические константы, определяющие поведение большинства минералов, имеют очень плавное температурное изменение в интервале температур гидротермального процесса. Так максимальная растворимость флюорита и барита наблюдается в интервале 50–100°C и полого убывает как в сторону более низких, так и в сторону более высоких температур (рис. 2). Совершенно ясно, что при температурах выше 100°C охлаждение раствора будет приводить не к отложению, а к растворению этих минералов. Для сульфидов, растворимость которых определяется не только произведением активности, но и гидролизом сероводородной кислоты и ионов металлов, а в сероводородных раство-

рах возможно и более сложными связями, обусловленными явлениями комплексообразования, прямое экспериментальное определение их растворимости в растворах, насыщенных H_2S (Vucotic 1961, Мелентьев, Шаненко и др., 1968) показывает слабую зависимость равновесных концентраций металлов от температуры (рис. 3). Количество подобных примеров может быть значительно увеличено.

На возникшее противоречие между накопившимся экспериментальным материалом и еще существующими теоретическими положениями уже обращалось внимание в геологической литературе (Иванов, 1970).

В то же время детальное картирование гидротермальных месторождений показывает резко анизотропное и весьма контрастное распределение рудных минералов как по вертикали, так и в плоскости жил. В крупных жилах, где рудные интервалы распространяются на десятки и первые сотни метров, отдельные линзы самым причудливым образом чередуются с пустыми интервалами (рис. 4). Границы между рудными и безрудными участками часто настолько контрастны, что на расстоянии нескольких сантиметров содержание отдельных элементов может меняться на порядки. Нередко рудные жилы располагаются кулисообразно, причем нижние части одной жилы находятся на уровне верхних частей другой. Такое контрастное пространственное распределение минеральных ассоциаций при плавном температурном изменении растворимости требует чрезвычайно контрастного температурного поля для того, чтобы охлаждение раствора могло явиться главной причиной отложения минералов в том или ином участке. Это условие становится совершенно необходимым в рамках классической температурной модели рудообразования, однако оно не подтверждается ни изучением температур формирования отдельных минералов и парагенезисов минералов (Наумов и Ходаковский, 1968, Наумов, Моторина и др. 1971), ни теплофизическими расчетами (Пампура, Кочергин 1965), которые показывают, что в масштабах геологического времени процессы кристаллизации отдельных парагенезисов, а в некоторых случаях и ряда последовательных есть практически изотермические процессы. Сложное пятнистое и кулисообразное температурное поле с градиентами

в десятки и сотни градусов на единицы метров, даже если и возникнет в какой-то момент времени, будет существовать весьма непродолжительно.

Полученный вывод не изменится, если мы перейдем от анализа растворимости к разбору сложных полиминеральных равновесий, обусловленных рядом сопряженных явлений (гидролиз, комплексообразование, появление промежуточных фаз и т.д.). Вся совокупность этих процессов стремится к состоянию равновесия как к своему пределу. В рамках термодинамической модели такое предельное состояние при любой постоянной температуре характеризуется константой равновесия (K), а концентрация рудного компонента (y) может быть выражена как функция данной константы и активности остальных соединений (a)

$$y = \varphi (K, a) \quad (1)$$

Таким образом, вся совокупность изменений системы, влияющих на равновесную концентрацию исследуемого компонента, может быть разделена на две части: температурные изменения и изменения химических условий, которые, в конечном счете, определяются сменой концентраций независимых компонентов (C_i) и их коэффициентов активности (γ_i). Для сложных равновесий, включающих ряд осуществляющих реакций, температурное изменение активности промежуточных компонентов может быть представлено через ряд частных констант (K_i) и, таким образом, введено в общую константу модели (K_M)

$$K_M^{(T)} = \prod_i K_i^{(z_i)} (T) \quad (2)$$

Иными словами, константа модели определяет все изменения системы, связанные с колебаниями температуры, в то время как второй член уравнения I учитывает внешние химические воздействия, влияющие на изменение концентрации рудного компонента

$$\Delta y = \varphi'_{K_M} \frac{dK_M}{dT} \Delta T + \sum_i \varphi'_a \frac{da_i}{dC_i} \Delta C_i \quad (3)$$

Поскольку температурная зависимость отдельных частных констант равновесия носит плавный характер, а многие из них проходят через экстремум, положение которого колеблется в интервале температур гидротермального процесса, приращение об-

щей константы модели от T , как правило, изменяется также весьма постепенно. Такое изменение не может явиться непосредственной причиной того контрастного распределения минералов, которое наблюдается в гидротермальных жилах.

Иную зависимость имеет изменение химических условий, которое может быть обусловлено взаимодействием раствора с вмещающей средой, смешением растворов разного состава или потерей газовых компонентов в результате дегазации при падении давления. Контрастность таких изменений зависит от химической и физической (структурной) анизотропии вмещающей среды и, как правило, фиксируется при геологическом изучении месторождений, в описаниях структурного и литологического контроля размещения оруденения. Так например, для типично жильного месторождения пятиметальной формации Рудных гор (Наумов, Ачеев и др. 1971) был установлен средний перепад давления 30-40 атм. на 100 м. Для отдельных участков эти цифры были значительно выше. Колебания содержания углекислоты в несколько процентов неоднократно фиксировались нами при изучении состава газожидких включений ряда последовательно откладывающихся минералов (Наумов, Моторина и др. 1971; Naumov and Mironova 1969). Такие колебания в соответствии с данными по растворимости CO_2 (Takenouchi and Kennedy 1965) должны отвечать изменению парциального давления углекислоты в несколько сотен атмосфер. Как такие изменения влияют на поведение рудных компонентов наглядно иллюстрируется рисунком 5, где показана концентрация урана в гидротермальном растворе, как функция P_{CO_2} в равновесии с пиритом при 150°C . Уменьшение P_{CO_2} от 240 до 80 атм., т.е. в три раза, снижает концентрацию урана в растворе на порядок, иными словами приводит к отложению 90% его первоначального количества.

Таким образом, если в изохимических условиях ($a = \text{const}$) охлаждение растворов не может привести к контрастному распределению руд, то в изотермических условиях ($K_M = \text{const}$) анизотропия внешней среды обуславливает анизотропное распределение минеральных комплексов в пространстве месторождения.

Все сказанное не зачеркивает роли температуры в гидро-

термальном процессе, а отводит ей весьма важное, но специфическое место. Даже в изотермическом процессе множитель K_M , оставаясь постоянным, непосредственно влияет на величину Δu (уравн. 1). Ясно, что максимальное значение Δu , при прочих равных условиях, будет находиться в окрестностях $K_M = \max$, а, следовательно, при определенных значениях температуры процесса. С другой стороны, в работе А.И.Тугаринова и В.Б.Наумова (1972) было показано, что для каждого минерала существуют наиболее благоприятные интервалы температур его образования. Так, месторождения касситерита, вольфрамита, шеелита формируются, главным образом, при температурах 300–400°C, а основная масса киновари, настурана, флюорита и карбонатов кристаллизуется ниже 200°.

Эти факты показывают, что в недрах земной коры условия наиболее благоприятные для миграции отдельных элементов существуют не постоянно, а создаются в определенных температурных интервалах. Для разных элементов эти интервалы различны. Именно в этом интервале или вблизи его должен находиться температурный максимум константы модели образования того или иного минерала или парагенезиса. Сопоставление температурного изменения константы модели и интервала минералообразования может явиться дополнительным критерием при выборе той или иной термодинамической модели процесса.

Так например, среди возможных форм переноса вольфрама предполагается вольфрамовая кислота и ее ионы WO_4^{2-} , HWO_4^- , H_2WO_4 (Иванова и Холаковский, 1968). Для первого иона константа модели будет численно равна произведению растворимости в вольфрамита. Для двух других соединений необходимо учесть еще ступенчатые константы гидролиза вольфрамовой кислоты. На рис. 6 показана температурная зависимость приращения логарифма констант этих трех моделей по отношению к максимальному значению K_M в данном температурном интервале. Здесь же отмечена область формирования вольфрамитовых месторождений. Из графика видно, что модель, основанная на переносе иона WO_4^{2-} не соответствует реально наблюдаемым температурам образования вольфрамита. Для переноса недиссоциированной вольфрамитовой кислоты более благоприятны температуры, превышаю-

щие 350°C . Области формирования вольфрамита наиболее соответствует максимум модели, основанной на переносе иона HWO_4^- . Отсюда следует, что в вольфрамоносных растворах вольфрам не мог переноситься в виде вольфрамат-иона. Более реальна форма гидровольфрамата, возможно совместно с некоторой долей недиссоциированной вольфрамовой кислоты (последняя смещает максимум в сторону наиболее высоких температур).

В последнее время в литературе (Рафальский 1963, Наумов и Миронова 1971) подробно обсуждались различные модели уранового гидротермального рудообразования. По основной идее их можно разделить на две группы. Первая основывается на температурном изменении растворимости минералов урановых парагенезисов и не учитывает процессов комплексообразования. Вторая рассматривает комплексные ионы в качестве основной формы переноса урана. Поскольку в природе уран может иметь разные степени окисления, в модель должны быть включены соответствующие окислительно-восстановительные равновесия. Для примера нами взято равновесие пирит - гематит, что соответствует наблюдаемым урановым парагенезисам. В этом случае константа первой модели, учитывающей комплекс окислительно-восстановительных равновесий и ступенчатый гидролиз урана будет иметь максимум значительно выше 350°C . Модель, учитывающая карбонатное комплексообразование урана при постоянной концентрации CO_2 имеет максимум в интервале $50-100^{\circ}\text{C}$. Если в эту модель включить еще температурное изменение содержания растворенной углекислоты, соответственно величинам, зафиксированным в газозо-жидких включениях с разной температурой гомогенизации (Наумов, Миронова и др. 1972), то максимум константы приблизится к 150°C (рис. 7), что соответствует данным, полученным при изучении температур формирования настурановых парагенезисов (Тугаринов и Наумов, 1972). Более детальный анализ этой модели показывает, что на фоне равновесия магнетит-гематит максимум константы смещается в сторону более высоких температур, а в случае восстановления урана метаном, в обратную сторону. Все это хорошо согласуется с результатами наблюдений над природными объектами и является дополнительным критерием в пользу карбонатного механизма переноса и отложения урана.

Приведенные примеры, естественно, представляют лишь весьма приближенную схему. Каждая модель требует самостоятельного всестороннего анализа, в процессе которого она может усложняться, включая большое число отдельных, связанных между собой равновесий, отражающих поведение природных полиминеральных ассоциаций. Современные средства вычислительной техники позволяют приступить к решению таких моделей.

Подводя итог, следует подчеркнуть, что при анализе факторов минералообразования их совокупность рационально разделить на факторы условия, действующие регионально, длительное время и создающие обстановку, благоприятную для возникновения того или иного типа месторождений, и факторы причины, возникающие локально и ответственные за распределение минеральных парагенезисов в конкретном пространстве месторождения. Температура гидротермального процесса, наряду с региональным распределением фоновых содержаний отдельных элементов, относится к первой группе факторов. Вторая включает химическую неоднородность вмещающих толщ, перепады давления и другие контрастные изменения, возникающие локально на пути движения гидротермальных растворов.

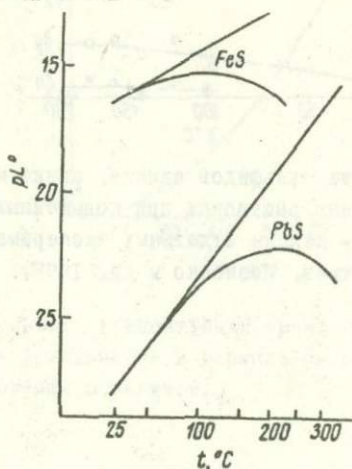


Рис. 1. Температурная зависимость произведения растворимости сульфидов железа и свинца при линейной экстраполяции (прямая линия) и при точном учете теплоемкости (кривая).

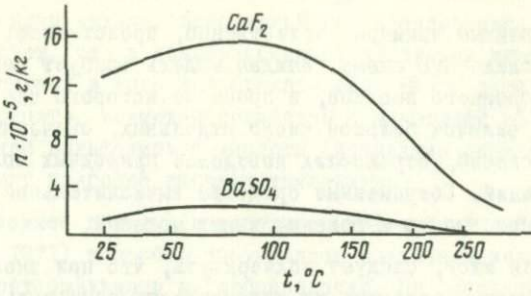


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости флюорита и барита

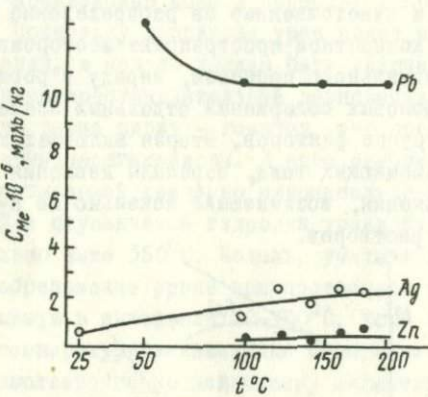


Рис. 3. Растворимость сульфидов свинца, цинка и серебра в сероводородных растворах при повышенных температурах. Точки - данные отдельных экспериментов (Viscotic 1961, Мелентьев, Иваненко и др. 1968).



Рис. 4. Проекция на вертикальную плоскость свинцового оруденения для одного из участков Садонского рудного поля I - безрудные участки; 2 - бедные руды; 3 - богатые руды.

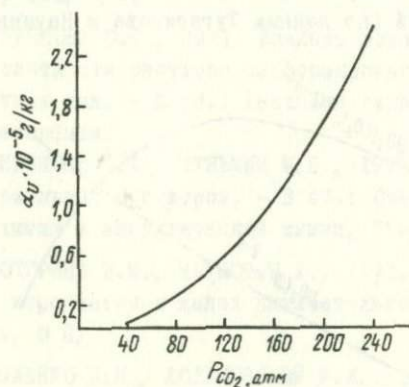


Рис. 5. Зависимость концентрации урана от парциального давления углекислоты в термальном растворе (150°C) в равновесии с пиритом.

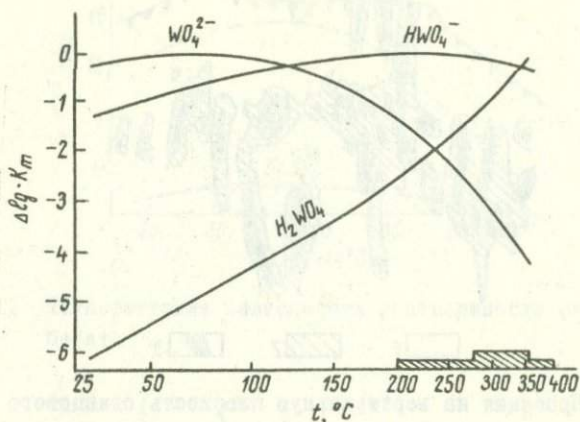


Рис. 6. Сопоставление трех моделей отложения вольфрамита, основанных на разных формах его переноса. Заштриховано - интервал формирования вольфрамитовых месторождений (по данным Тугаринова и Наумова, 1972).

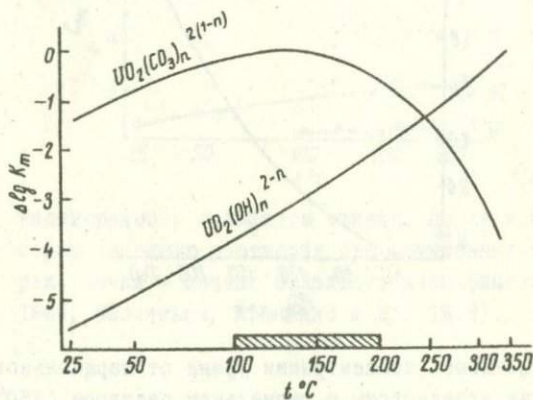


Рис. 7. Сопоставление двух моделей уранового рудообразования: гидролизного (а) и карбонатного (б). Заштриховано - интервал формирования нестуреновых руд (по данным Тугаринова и Наумова, 1972).

Литература

- ИВАНОВ С.Н., 1970. О причинах образования гидротермальных рудных месторождений. - В сб: Закономерности размещения полезных ископаемых, т. IX. "Наука", М.
- ИВАНОВА Г.Ф., ХОДАКОВСКИЙ И.Л., 1968. Формы миграции вольфрама в гидротермальных растворах. - Геохимия, № 8.
- МЕЛЕНТЬЕВ Б.Н., ИВАНЕНКО В.В., ПАМФИЛОВА Л.А., 1968. Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях., Наука, М.
- НАУМОВ В.Б., ХОДАКОВСКИЙ И.Л., 1968. Температуры образования минералов по данным изучения минералообразующих сред. - В сб.: Минералогическая термометрия и барометрия, т. 2 "Наука", М.
- НАУМОВ Г.Б., АЧЕЕВ Б.Н., ЕРМОЛАЕВ Н.П., 1968. К вопросу о движении гидротермальных растворов. - Геол. рудн. месторожд., т. X, № 4.
- НАУМОВ Г.Б., МИРОНОВА О.Ф., 1971. Влияние режима углекислоты и кислотности раствора на формирование настуранкарбонатных жил. - В сб.: Геохимия гидротермального рудообразования.
- НАУМОВ Г.Б., МИРОНОВА О.Ф., КУЗЬМИН М.Б., 1972. Углекислота гидротермальных растворов. - В сб.: Очерки современной геохимии и аналитической химии, "Наука", М.
- НАУМОВ Г.Б., МОТОРИНА Э.М., НАУМОВ В.Б., 1971. Условия образования карбонатов в жилах пятиметальной формации. - Геохимия, № 8,
- НАУМОВ Г.Б., РЫЖЕНКО Б.Н., ХОДАКОВСКИЙ И.Л., 1968. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах. Геохимия, № 7.
- НАУМОВ Г.Б., РЫЖЕНКО Б.Н., ХОДАКОВСКИЙ И.Л., 1971. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, М.
- ПАМПУРА В.Д., КОЧЕРГИН В.Н., 1965. Одномерная модель температурного поля при внедрении и остывании гидротерм

в пределах жильных каналов. - В сб.: Вопросы геохимии изверженных пород и рудных месторождений Восточной Сибири. "Наука", М.

РАФАЛЬСКИЙ Р.П., 1963. Физико-химическое исследование условий образования урановых руд. Госатомиздат, М.,

ТУГАРИНОВ А.И., НАУМОВ В.Б., 1972. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования. Геохимия № 3

ФЕРСМАН А.Е., 1958. Геохимия Избр.тр., т. IV, Изд-во АН СССР, М.

CZAMANSKE G.K., 1959. Sulfide solubility in aqueous solutions. Econ. Geol., v. 54, N 1

(русский перевод в сб. "Проблемы эндогенных месторождений". Изд-во Иностран. лит., М., 1960).

GARRELS R.M., 1944. Solubility of metal sulfides in dilute vein forming solutions.-Econ. Geol., v. 39, p. 472

HELGESEN H.C., 1964. Complexing and hydrothermal ore deposition. Pergamon press

(русский перевод книги "Комплексообразование в гидротермальных растворах". "Мир", М., 1967).

NAUMOV G.B., MIRONOVA O.F., 1969. Das Verhalten der Kohlensäure in hydrothermalen Lösungen bei der Bildung der Quarz - Nasturan - Kalzit - Gänge des Eezgebirges.- Z. angew. Geol., Bd. 15, Hf. 5

TAKENOUCHI S., KENNEDY G.C., 1965. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures.- Amer. J. Sci., v. 263, N 5

(Русский перевод в сб. "Термодинамика постмагматических процессов", Мир, М., 1968).

VERHOOGEN J., 1938. Thermodynamic calculation of the solubility of some important sulfides up to 400°C.- Econ. Geol., v. 33, p. 34

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О НЕПОСРЕДСТВЕННОМ ИСТОЧНИКЕ СВИНЦА
В РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВАНИИ СВИНЦОВО-
ИЗОТОПНЫХ ДАННЫХ

Дж. Р. РИЧАРДС

Департамент геологии, университет Северного Иллинойса,
Де Калб, США.

Период полураспада урана и геохимические соотношения урана и свинца таковы, что изменение изотопного состава свинца в любом образце весьма чутко реагирует на особенности его происхождения и возраста. Теперь, когда повышенная чувствительность методов анализа сделала это возможным, исследуются не только руды, но и вмещающие их породы, в надежде, что изотопные данные выявят вероятные генетические соотношения (или отвергнут их). Результаты таких исследований в сочетании с другими достижениями науки заставили автора пересмотреть некоторые фундаментальные положения, которые очень часто принимаются за неизменные (Richards, 1968a, 1971), и прийти к заключению, что некоторые обычно игнорируемые предположения предшествующих авторов (Shaw 1957, Cannon et al., 1961) могут оказаться ближе к истине, чем это представляется в настоящее время.

Большинство интерпретаций свинцово-изотопных данных основано на истолковании отношений изотопов 206 и 207 к изотопу 204, поскольку два материнских изотопа урана неразделимы, вследствие чего единственной переменной, имеющей геохимический смысл, является отношение U/Pb ; включение данных по изотопу свинца-208 дает дополнительную информацию об относительных изменениях распространенности Tl . В дальнейшем мы сконцентрируем внимание исключительно на "обыкновенных свинцах", типе изотопов, имеющем две существенные изотопные характеристики, любая из которых достаточна для его идентификации (Kanasewicz, 1968). Во-первых, все образцы из одной геологической среды, независимо от ее пространственной протяженности, характеризуются очень близким сходством изотопного состава; во-вторых, данные по таким месторождениям любого из континентов вносят свой вклад в монотонную временную последова-

тельность на диаграмме, построенной в координатах Pb^{207}/Pb^{204} - Pb^{206}/Pb^{204} , которая может быть математически описана с помощью очень простой модели, основанной на законах радиоактивного распада (Kanaiewick and Farquhar, 1965).

Модель предполагает, что в некоторое начальное время t_0 , которое называется "возрастом Земли", все свинцы имели один и тот же изотопный состав; последующее прибавление изотопов 206, 207 и 208 происходило в результате радиоактивного распада двух изотопов урана и одного изотопа тория. Далее, необходимо, чтобы такое прибавление происходило в "районе - источнике", имеющем замечательную особенность в основном постоянные (приведенными с учетом радиоактивного распада к современным эквивалентным значениям) отношения U/Pb (около 0,14) и U/Th (3,56); последние совершенно не изменяются при извлечении свинца из этого района-источника и переносе его к месту рудоотложения. В этой простой модели отсутствует контаминация свинцом любого другого происхождения на всех стадиях, так что изотопный состав руды (теперь свободной от урана) остается характерным для источника в момент рудообразования. Дальнейшее рассмотрение этой простой теории требует, чтобы такой химически однородный источник был достаточно глубинным, и по-разному идентифицируют его как верхнюю мантию, нижнюю часть земной коры или какую-то гипотетическую промежуточную зону. Весьма важным следствием из этой простой математической модели является то, что, зная t_0 , можно рассчитать время отделения от источника; оно соответствует времени рудообразования, и известно под названием "модельный возраст". Становится все более очевидно (Richards 1971; Sinha, 1970), что модельный возраст редко точно соответствует достоверной геологической оценке истинного возраста. Прежде чем можно будет считать достаточно четко установленной форму временной зависимости этого несоответствия значений возраста совершенно необходимо проводить дальнейшие детальные исследования отдельных районов.

Следует особо отметить, что, по-видимому, рудные свинцы "обычного" класса образуются в среде с очень узким интервалом отношений U/Pb и Th/Pb (Stanton and Russell, 1959).

Кажущиеся отношения в источнике, рассчитанные по изотопным данным, все же несколько варьируют, однако для них характерно близкое приближение к постоянному значению, что легко объяснить в рамках любой удовлетворительной математической модели. Сейчас, однако, совершенно ясно, что даже там, где такой однородный источник наблюдается в действительности, одной из зон, где он не может находиться, является мантия. Каждый новый факт, установленный для этой зоны Земли, подтверждает ее физическую и химическую неоднородность как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении. Более того, изотопные исследования океанических вулканических пород, которые должны безусловно служить представительными образцами мантийного свинца, могут интерпретироваться как указание на то, что эта неоднородность в самом деле существовала в течение очень длительного времени (*Gast et al., 1964; Cooper and Richards, 1966*).

Одним из основных доводов в пользу мантийного источника было очевидно постоянное отношение Tl/u ($=3,56$), необходимое для генерации свинца с наблюдаемым изотопным составом. Оно рассматривалось как доказательство существования восстановительной обстановки (*Russell, 1956*). Значение этого отношения, рассчитанное по изотопным данным, однако, весьма близко к значению, выведенному из общих геохимических оценок средних содержаний этих элементов в земной коре (*Krauskopf, 1967*). Этот факт в совокупности с наблюдением, что простая одностадийная модель несостоятельна в деталях (*Richards, 1971*), служит хорошим поводом для попытки создать новую модель, которая имеет дело с каким-то близповерхностным механизмом, или, по крайней мере, модель, в которой главную роль играет свинец, находящийся в породах земной коры.

В таком случае данный способ рассуждения оправдывает сравнение изотопии "обычных" рудных свинцов с близлежащими ассоциирующими породами. Если эти представления верны, то изотопные связи должны быть установлены не только между рудой и породами, образованными приблизительно одновременно и, как возможное следствие, из одного и того же источника; должна существовать также надежда выявить вероятный источник в более

древних породах. Безусловно, возникает возможность отвергнуть некоторые гипотезы о совместном происхождении на том основании, что изотопные характеристики совершенно несопоставимы. Различные лаборатории мира работают в этом направлении. Результаты этих исследований имеют огромное значение для решения вопроса, поставленного в виде названия настоящей статьи.

С точки зрения исследователя-экспериментатора, существует мало серьезных проблем в связи с изучением руд. Материал имеется в большом количестве и результаты должны редко подвергаться влиянию контаминации, происходящей либо в природе, либо в руках экспериментатора. Единственное, за чем надо следить, это за нарушениями нормальной работы масс-спектрометра; эта трудность была успешно преодолена в последние годы рядом авторов. При изучении образцов пород требования к чувствительности метода анализа выше, и вероятность загрязнения в ходе эксперимента требует значительно большей тщательности, однако, существующие методики, особенно созданные в самое последнее время, вполне адекватны. Более важны естественные изменения в системе, произошедшие с момента минерализации. Здесь важны два вопроса. Первый — это количество свинца, образованного в породе в результате радиоактивного распада, другой — возможность массопереноса свинца, урана или тория внутрь образца, или за его пределы.

Генетические выводы должны строиться, конечно, в результате сопоставления рудного свинца со свинцом, находящимся в породе в момент образования руды. Поэтому в наблюдаемые отношения изотопов свинца в породе должна быть внесена поправка на продукты распада урана и тория, присутствующих в ней ныне. Такая поправка невелика, когда интервал времени мал, как например, в третичных породах Новой Зеландии (*Cooper and Richards, 1969*), и ей можно пренебречь. Для более древних пород возможны два способа решения этой проблемы, "мономинеральная фракция" и "валовая проба". Как и в более известном $Rb-Sr$ методе в ранних исследованиях интерес был обращен к мономинеральным фракциям (например, *Tilton et al., 1955*). Калиевый полевой

шпат содержит мало урана (вплоть до наногرامмов на грамм) и значительные количества свинца (десятки микрограммов на грамм). Поэтому свинец полевых шпатов должен быть близок по составу к первичному и вклад урана и тория должен быть невелик. Действительно, Синха (*Sinha*, 1970) утверждает, что можно удалить большую часть свинца путем возгонки. Было проведено много исследований по изотопной корреляции полевых шпатов в изверженных породах (включая пегматиты) и пространственно связанных с ними галенитов для случаев, где иногда могут быть продемонстрированы генетические связи. Однако все же наблюдаются аномальные результаты и их не всегда легко объяснить. Сравнение с данными исследований изотопии стронция предполагает вероятность того, что по крайней мере некоторые из этих аномалий могли возникнуть в результате переноса свинца между фазами в связи с посткристаллизационными событиями. Когда это действительно имеет место, не всегда легко оценить истинное первичное отношение, особенно в связи с тем, что значительная доля урана находится в межзерновых пространствах и, следовательно, весьма подвержена воздействию грунтовых вод, так что количество присутствующего ныне в породе урана не связано с количеством накопившегося радиогенного свинца.

Итак, существуют преимущества в обращении к формальному построению изохроны для Rb по валовым пробам, точно так же, как это было для Sr . Когда точки результатов исследования группы образцов ложатся вблизи трех возможных изохрон и каждая дает значение возраста, согласующееся с $Rb-Sr$ возрастом, тогда можно быть в некоторой степени уверенным в экстраполированных начальных отношениях. Один пример такого подхода дан Фаркуарсоном и Ричардсом (*Farquharson and Richards*, 1970). Однако, хорошие примеры получить труднее, чем в $Rb-Sr$ исследованиях, главным образом в связи с большой подвижностью урана; тем не менее предупреждающие признаки аномального поведения элементов в данном случае более очевидны, чем в случае с изолированными минеральными концентратами.

Что же в таком случае представляют собой сделанные до сих пор наблюдения? Прежде всего, они говорят, что может существовать изотопная корреляция между рудными свинцами и свинцом неко-

торых магматических полевых шпатов. Двумя из многих примеров такого рода являются обширное региональное исследование провинции Черчилль Канадского щита (*Sinha*, 1970) и более детальное исследование До и др. (*Doe et al.*, 1968) в юго-западной Монтане, США. Ряд детальных исследований рудных районов с использованием изотопов, построенных по валовым пробам, находятся в стадии подготовки. Среди них Рейнолдс (*P.H. Reynolds*) смог показать связь между первичным отношением, характерным для серии метаморфических пород, и заключенным в них свинцово-цинковым рудным телом, а Блэк (*L.P. Black*) на примере объектов из другой части Австралии, показал, что пространственно ассоциирующие галениты, фельзитовые плутоны и вулканические породы связаны между собой генетически. Работа Фаркуарсона и Ричардса (*Farquharson and Richards*, 1970) представляет собой случай, где предварительно постулированная связь между рудным телом и расположенным поблизости пегматитом может быть отвергнута. Ни в одном из этих случаев, однако, до сих пор не удалось установить четкую связь с возможным районом-источником.

Такая связь была продемонстрирована Купером (*J.A. Cooper*); часть этих наблюдений должна быть опубликована в совместной работе с Армстронгом (находящейся в печати), которая явится дополнением к работе Купера и Ричардса (*Cooper and Richards*, 1969a). В этой части Северного острова Новой Зеландии изотопные данные указывают на связь между пермскими граувакками и аргиллитами основания, гидротермальным раствором (ответственным за изменение части перекрывающего разреза андезитов и за золото-свинцовую минерализацию) и более молодыми риолитами; неизменные андезиты, залегающие непосредственно под риолитами, явно не связаны с этими образованиями. Эти данные позволяют сделать новый вывод о том, что источник тепла (в данном случае поднимающаяся андезитовая магма), который предоставляет энергию, необходимую для мобилизации раствора, переносящего тяжелые металлы, не должен быть непосредственно с ним связан. Если этот раствор хоть сколько-нибудь напоминает воды, обнаруживаемые ныне в близлежащих геотермальных районах, он должен был содержать по крайней мере некоторую часть современной метеорной воды (*Vain-*

bridge and O'Brien, 1962)

и значительное количество галоидов (Grindley and Williams, 1965). В самом деле, свинец, отложенный (в виде сульфата:

Oitic et al., 1967) в фумаролах острова Уайт, совершенно аналогичен гидротермальным свинцам в расположенном к северу районе, изученном Купером (J.A. Cooper). Геохимические данные (Ewart and Stipp, 1968) свидетельствуют о том, что риолит является продуктом частичного плавления пород основания, тогда как по крайней мере часть андезитовой магмы зародилась в каком-либо другом очаге. Таким образом, свинцово-изотопные данные позволяют предполагать, что гидротермальные растворы, по крайней мере в этом районе, заимствовали свои тяжелые металлы из пермских осадочных пород основания, а не из поднимающейся андезитовой магмы. Это совершенно легко себе представить, поскольку любой раствор, богатый хлоридными ионами, способен перевести в раствор значительные количества Pb, Zn и Cu; например, путем образования хлоридных анионных комплексов.

Интересно, поэтому, изучить сообщения о других богатых галоидами рассолах и может быть отметить, что жидкие включения, часто обнаруживаемые в сульфидных рудах (Roedder, 1967), содержат галогениды; следует упомянуть, кроме того, что месторождения флюорита нередко залегают вблизи сульфидных месторождений. Так, следует отметить, что геотермальные рассолы Солтон Си, Калифорния, богаты тяжелыми металлами, и что изотопные данные (Doe et al., 1966) указывают на их корреляцию с заключающими их осадочными породами, а не со стеклом риолитов, имеющим вулканическое происхождение. Точки однообразных в изотопном отношении свинцов из богатых тяжелыми металлами рассолов Красного моря (Cooper and Richards 1969) лежат в диапазоне величин изотопных отношений, по всей вероятности характеризующих нормальные пелагические отложения региона, и, в самом деле, недалеко от результатов, приведенных Делево и др. (Delevaux et al., 1967) для галенитов из расположенных поблизости массивов суши. Крайне необходимые свинцово-изотопные данные о вероятном источнике руд канадского месторождения Пайн Пойнт все еще отсутствуют.

Опубликованные данные, однако, полностью согласуются с предположением о его образовании в результате реакции богатого металлами рассола (аналогичного, может быть, рассолам нефтяных месторождений Альберты) с девонскими карбонатами рифа Преск-Айл. Этот свинец существенно гомогенизирован в изотопном отношении (Cumming and Robertson, 1969) и попадает на графике очень близко к кривой эволюции рудного свинца. Тот факт, что его модельный возраст значительно моложе девонского, вполне согласуется с тем, что наблюдалось в других крупных месторождениях (Richards, 1971), и ни в коем случае не противоречит представлению о несколько более молодом (по сравнению с девоном) возрасте оруденения и предположению об экстракции свинца рассолом из вмещающих осадков.

Доводы, аналогичные этим, указывают на такое положение вещей, при котором характер изотопного состава свинца некоторых крупных сульфидных месторождений может быть лучше всего объяснен существованием горячих богатых галогенидами водных растворов, содержащих свинец, извлекаемый ими при взаимодействии с любыми породами и отлагающими его вновь, когда условия температуры, pH или другого химического параметра среды делают это вероятным. Высокая степень изотопной гомогенности в пределах отдельного месторождения требует действенного механизма перемешивания. Если перемешивание происходит до переноса к месту отложения, дополнительные количества свинца, приобретаемые en route (по пути) должны быть невелики по сравнению с общим запасом. Если это не так, должна появиться "линия смещения", аналогичная тому, что наблюдается для "аномальных" "многостадийных" свинцов.

Необходимо дальнейшее детальное исследование многих рудных районов. Однако, если явление, рассмотренное сейчас, является всеобщим, оно могло бы помочь объяснить кажущуюся геохимическую гомогенность гипотетического района-источника, которого требует простая одностадийная модель эволюции: растворы, концентрирующие полезные компоненты, будут свободнее циркулировать в осадочных породах, уплотненных не слишком сильно. Циркулируя, они завершают гомогенизацию объекта, уже являющегося достаточно пред-

ставительным средним для значительной части земной коры. Следовательно, кажущееся значение отношения Tb/U для района-источника свинца должно быть аналогично наблюдаемому среднему значению для земной коры (3,56). Соответствие, установленное для отношений U/Pb (0,136-0,140 по сравнению с 0,22 - средним значением для земной коры, 0,16 - для сланцев и 0,12 - для базальтов, см., например, *Grauskoef*, 1967), менее четкое и может, в самом деле, допускать предположение, что мантия каким-то образом влияет на этот механизм, являясь, возможно, одним из вкладчиков в общую массу материала, из которого свинец впоследствии был вынесен. Либо это так, либо глобальные оценки распространенности свинца неверны. Следует ожидать незначительные вариации отношения U/Pb (*Richards*, 1968), возникающие в результате региональных различий комплексов пород, за счет которых образовались осадки.

Описанная модель имеет еще одно следствие. Если характер изотопного состава свинца зависит от источника, из которого он выносится (при незначительном влиянии дополнительного количества свинца, заимствуемого при переносе к месту отложения), то способ отложения, то есть морфология залежи, должен иметь мало отношения к изотопии свинца. Рассуждения типа: является ли залежь "сингенетической осадочной" или "эпигенетической гидротермальной" не имеют отношения к эволюции изотопного состава свинца. В самом деле, один и тот же раствор может быть ответственен за оба типа отложений в соседних районах. Случаи, когда дело обстоит именно так, должны становиться очевидными по мере дальнейшего распространения детальных исследований.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Bainbridge A.E., O'Brien B.J., 1962. Levels of tritium in a variety of New Zealand waters and some tentative conclusions from these results, p. 33-39 in Tritium in the physical and biological sciences: International Atomic Energy Agency, Vienna
- Cannon R.S.Jr., Pierce A.P., Antweiler J.C., Buck K.L., 1961. The data of lead-isotope geology related to ore genesis. Econ. Geol., v.56, 1-38
- Cooper J.A., Richards J.R., 1966. Lead isotopes and volcanic magmas: Earth and P.S.Letters, v.I, 259-269
- Cooper J.A., Richards J.R., 1969a. Lead isotope measurements on volcanics and associated galenas from the Coromandel Te Aroha region, New Zealand. Geochem., v.3, 1-14
- Cooper J.A., Richards J.R., 1969b. Lead isotope measurements on sediments from Atlantis II and Discovery Deep areas, p. 499-511 in Degens, E.T. and Ross D.A., Editors, Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea: Springer Verlag, N.Y. 600 p.
- Cumming G.L., Robertson D.K., 1969. Isotopic composition of lead from the Pine Point deposit. Econ. Geol., v. 69, 731-732.
- Delevaux M.H., Doe B.R., Brown G.F., 1967. Preliminary lead isotope investigations of brine from the Red Sea, galenas from the Kingdom of Saudi Arabia, and galena from United Arab Republic (Egypt). Earth and P.S.Letters, v. 3, 139-144
- Doe B.R., Hedge C.E., White D.E., 1966. Preliminary investigation of the source of lead and strontium in deep geothermal brines underlying the Salton Sea geothermal area. Econ. Geol., v. 61, 462-483
- Doe B.R., Tilling R.I., Hedge C.E., Klepper M.R., 1968. Lead and strontium isotope studies of the Boulder Batholith. Southwestern Montana. Econ. Geol., v.63, 884-906

- Ewart A., Stipp J.J., 1968. Petrogenesis of the volcanic rocks of the Central North Island, New Zealand, as indicated by a study of Sr^{87}/Sr^{86} ratios, and Sr, Rb, K, U and Th abundances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 32, 699-736
- Farquharson R.B., Richards J.R., 1970. Whole-rock U-Th-Pb and Rb - Sr ages of the Sybella microgranite and pegmatite, Mount Isa, Queensland. *J. Geol. Soc. Australia*, v. 17, 53-58
- Gast P.W., Tilton G.R., Hedge C.E., 1964. Isotopic composition of lead and strontium from Ascension and Gough Islands. *Science*, v. 145, 1181-1185
- Grindley G.W., Williams G.J., 1965. Geothermal waters, chapter 8 in *Economic geology of New Zealand*, v. 4, 8 th Commonwealth Mining and Metall. Congress. 384 p.
- Kanasewich E.R., Farquhar R.M., 1965. Lead isotope ratios from the Cobalt-Noranda area, Canada. *Can. J. Earth Sci.*, v. 2, 361-384
- Kanasewich E.R., 1968. The interpretation of lead isotopes and their geological significance, p. 147-223 in *Radio-metric dating for geologists*, eds. E.I. Hamilton and R.M. Farquhar. Interscience, London, 506 p.
- Krauskopf K.B., 1967. *Introduction to Geochemistry*, Appendix III, 639-640. McGraw-Hill, New York
- Ottie R.G., Russell R.D., Stanton R.L., 1967. Additional measurements of the isotopic composition of lead from stratiform deposits. *Can. J. Earth Sci.*, v.4, 245-269
- Richards J.R., 1968a. Lead isotopes and geochronology in western Tasmania. *Aust. J. Sci.*, v.31, 129-137
- Richards J.R., 1968b. "Primary" leads. *Nature*, v.219, 258-259
- Richards J.R., 1971. Major lead orebodies - Mantle origin? *Econ. Geol.*, v.66, 425-434

- Roedder E., 1967. Fluid inclusions as samples of ore fluids, p. 515-574 in Barnes H.L., editor, *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, New York.
- Russell R.D., 1956. Lead isotopes as a key to the radioactivity of the earth's mantle. *New York Acad. Sci., Annals*, v. 62, 435-448
- Shaw D.M., 1957. Comments on the geochemical implications of lead-isotope dating of galena deposits. *Econ. Geol.*, v. 52, 570-573
- Sinha A.K., 1970. Model lead and radiometric ages from the Churchill Province, Canadian Shield. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 34, 1089-1106
- Stanton R.L., Russell R.D., 1959. Anomalous leads and the emplacement of lead sulfide ores. *Econ. Geol.*, v. 54, 588-607
- Tilton G.R., Patterson C.C., Brown H., Inghram M., Hayden R., Hess D., Larsen E.Jr., 1955. Isotopic composition and distribution of lead, uranium, and thorium in a Precambrian granite. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, v. 66, 1131-1148

ИСТОЧНИКИ СЕРЫ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПО ИЗОТОПНЫМ ДАННЫМ

В. И. ВИНОГРАДОВ

Геологический институт АН СССР,
Москва, СССР

Можно постулировать, что в процессе рудообразования участвует большое количество сульфидной серы. Оно во много раз превосходит ее количество, зафиксированное в составе руд. Это значит, что должны существовать крупные сосредоточенные резервуары или долговременно действующие генераторы сульфидной серы. К их числу прежде всего относятся глубинные подкоровые очаги Земли. Считается, что в мантии изотопный состав серы строго однороден и равен метеоритному ($\delta S^{34} = 0$). Это исходит из предположения об общем космическом образовании вещества солнечной системы. Впоследствии в земной коре происходило фракционирование изотопов серы, и в настоящее время нельзя указать ни одного доступного непосредственному наблюдению объекта, который содержал бы достоверно мантийную серу, не загрязненную коровым веществом. Поэтому единственным достоверным источником информации о первичном изотопном составе земной серы остаются метеориты.

Среди коровых скоплений серы наибольшими масштабами отличаются некоторые типы современных и древних осадков, сероводородные газы и воды пластового типа и эвапориты. Сера осадочных сульфидов обычно обогащена легким изотопом S^{32} , причем степень обогащения как правило крайне непостоянна. Наоборот, сера H_2S нефтяных газов и подземных вод обычно обогащена S^{34} и часто бывает однородна по своему изотопному составу в пределах отдельных месторождений, их групп, а иногда и целых областей (табл. I). Образование энгенетического сероводорода за счет восстановления сульфатов — один из наиболее ярких процессов в геохимии серы.

Трудно найти разрез осадочных пород, где бы не было признаков его современного или бывшего проявления. В толщах осадочных пород следы бывшего присутствия H_2S остаются в виде скоплений эпигенетического пирита. По внешним признакам его трудно бывает отличить от осадочно-диагенетического. Средний изотопный состав серы осадочных пород может варьировать в широких пределах в зависимости от преобладания в них осадочной или эпигенетической серы. Еще одним потенциальным источником серы сульфидных руд служат непосредственно сульфатные отложения эвапоритов. При термальном воздействии в присутствии восстановителей сульфатная сера может переходить в сульфидную. Особенности ее изотопного состава при этом будут сходны с таковыми серы эпигенетического H_2S .

Рассмотрим в свете сказанного особенности распределения изотопов серы в некоторых типах рудных месторождений.

Стратиформные руды. На рис. I суммированы некоторые известные примеры. Вряд ли можно сомневаться в эпигенетической природе H_2S месторождения Пайн-Поинт (5). Сера имеет исключительно однородный и тяжелый состав, который обычен для H_2S нефтяных вод и газов. Два других примера - месторождения Мегген (4) и Раммельсберг (3) - неоднократно воспроизводились и обсуждались в литературе. Изотопный состав сульфидной серы этих месторождений явно указывает на "биогенную" природу серы. Общее геологическое строение и некоторые минералогические признаки говорят об осадочном накоплении руд. Это позволило создать казалось бы простую и наглядную модель образования месторождений. В обоих случаях предполагается донная разгрузка гидротерм и связывание полезных металлов серой иловых осадков. Однако, эта простая модель вовсе не соответствует изотопным данным, и на их основании следует говорить об эпигенетическом источнике серы этих руд. При этом

возникает новый интересный вопрос: каков механизм одновременного поступления в придонные воды эпигенетического H_2S и металлоносных растворов?

Не менее отчетливы и данные по Pb-Zn месторождениям Австралии (6). Поразительная однородность изотопного состава серы в пределах отдельных месторождений и преимущественное обогащение ее говорят против первично-осадочной природы этих сульфидов. Наиболее вероятно, что первичное накопление рудного вещества произошло на стадии эпигенетического преобразования пород. Детальный анализ известных данных по другим проявлениям стратиформных руд (черные руды Японии, месторождения Африканского медного пояса и др.) приводит к тому же выводу. В подавляющем большинстве случаев изотопные данные не подтверждают участия осадочно-диагенетической серы в формировании стратиформных руд. Вывод этот показался автору настолько удивительным, что были предприняты специальные поиски рудопоявлений, которые по геологическим особенностям ближе всего соответствовали бы понятию осадочных. Среди них наиболее детально изучены рудопоявления Приднестровья и Верхней Лены (табл. 2).

По левым притокам Днестра в районе Каменец-Подольска среди глинистых сланцев ордовика залегает горизонт фосфоритовых конкреций. Некоторые конкреции содержат в центральных полостях включения галенита, реже сфалерита и халькопирита. Конкреции были собраны на территории около 50 км². На Верхней Лене галенитовые рудопоявления приурочены к горизонту карбонатных пород и прослеживаются на огромной площади в сотни км². Представительные образцы были собраны на протяжении 60 км по течению реки. Поразительная однородность изотопного состава серы в обоих случаях заставляет отказаться от представлений об ее осадочном происхождении.

Сказанное не исключает возможности существования собственно осадочных стратиформных руд, однако, пока не известно месторождений, которые по геологическим

и изотопным данным определенно заключали бы осадочную серу. В большинстве случаев изотопные данные прямо противоречат этому.

Эпитермальныe руды. Если стратиформные руды формируются за счет металлоносных подземных вод, то их правомерно рассматривать, как частный случай эпитермального оруденения. Соответственно, сера эпитермальных руд должна характеризоваться теми же особенностями распределения изотопов. Однако, в локальных очагах разгрузки термальных вод возможно нарушение режима сульфатредукции, что приведет к несколько большему разбросу изотопных отношений. В качестве типичного примера эпитермальных руд рассмотрим месторождение Майданшах (Восточная Туркмения). Баритовые жилы с галенитом залегают среди юрских известняков, слагающих западное крыло Кугитангской антиклинали (рис. 2). Породы в пределах месторождения интенсивно пропитаны битумами. В 25 км западнее в ядре Гаурдакской купольной структуры располагается крупное месторождение самородной серы, где и в настоящее время происходит разгрузка как сероводородных нефтяных, так и свинецсодержащих вод. Характерна полная аналогия в распределении изотопов серы на месторождениях Майданшах и Гаурдак. Из рис. 2 видно, что до момента вскрытия гаурдакской и других молодых структур района разгрузка напорных нефтяных и металлоносных вод происходила вдоль западного крыла Кугитангской антиклинали.

К числу более сложных примеров относятся ртутные месторождения Колымского Срединного массива. Среднее значение δS^{34} по нескольким рудопроявлениям составило + 13%. с максимальным верхним значением + 27% и нижним -4%. . Сера гидротермального гипса имела значение δS^{34} +16, а одного образца барита +50%. Из этих данных следовало, что источником сульфидной серы явились осадочные сульфаты. Восстановление их по крайней мере частично шло непосредственно в пределах

зон рудообразования. Впоследствии этот вывод, сделанный на основании одних изотопных данных, удалось согласовать с общей геологической ситуацией района месторождений. Структурная схема его показана на рис. 3. Месторождения располагаются в пределах окраинных поднятий массива. Приподнятые сильно нарушенные блоки палеозойских пород могли служить участками разгрузки напорных вод со стороны прилегающих депрессий. Включения битумов в породах и присутствие в разрезе гипсов создавало условия для локального продуцирования сероводорода со столь различным изотопным составом серы.

Мезотермальные руды. При образовании средне- и высокотемпературных месторождений могут возникнуть ситуации, аналогичные рассмотренным выше. Кроме того, в зоне высоких температур возможно abiогенное восстановление сульфатов. Широкое развитие эвапоритовых фаций в разных геологических периодах говорит о достаточно большой вероятности вовлечения осадочных сульфатов в магматические и гидротермальные процессы. Один из ярких примеров этого был описан ранее (I). Следует отметить, что одним из наиболее удивительных фактов в геохимии изотопов серы является близость ее изотопного состава в гидротермальных сульфатах к составу океанической серы. Есть два пути объяснения этого факта. Исследователи, которые подошли к изучению изотопов серы со стороны "точных" наук, предпочитают в большинстве случаев обращаться к изотопному обмену в системе $H_2S - SO_4^{2-}$. В этом случае сходство δS^{34} гидротермальных и океанических сульфатов воспринимается как случайное. Другие исследователи, которые подходят к проблеме со стороны геологии (к ним причисляет себя и автор), склонны большее значение придавать заимствованию гидротермальными растворами сульфатной серы осадочных пород. Характерно, что начиная с самых простых случаев низкотемпературных месторождений, для которых этот

вывод не подлежит сомнению, и кончая более сложными случаями высокотемпературных месторождений, изотопный состав сульфатной серы остается близким к морскому. Этот факт легче объяснить заимствованием сульфатной серы эвапоритов.

Глубокий геохимический смысл скрыт и в другой особенности распределения изотопов серы. Сульфиды практически всех типов рудных месторождений в подавляющем большинстве случаев имеют изотопный состав серы в области нулевых или положительных значений $\delta^{34}\text{S}$. Сульфидные руды, обогащенные легким изотопом серы, чрезвычайно редки. Это позволяет утверждать, что в рудном процессе статистически чаще участвует сера земной коры, причем именно та сера, которая связана с эпигенетическим восстановлением сульфатов. Легкая сера диагенетических сульфидов, рассеянная в толщах глинистых пород, с трудом поддается мобилизации и, по-видимому, надолго исключается из геохимического круговорота.

Специальные поиски случаев участия серы осадочных сульфидов в гидротермальном рудообразовании привели к изучению сульфидно-касситеритовых месторождений. Последние, как правило, лишены связи с магматическими комплексами пород и обычно располагаются в толщах метаморфизованных глинистых сланцев. В этих условиях наиболее вероятным источником серы, наряду с гипотетическим глубинным очагом, следует считать глинистые породы с их запасами относительно легкой серы рассеянных сульфидов осадочно-диагенетического происхождения. Действительно, данные по ряду месторождений Дальнего Востока и аналогичных месторождений КНР (7) согласуются с этим предположением (табл. 3).

Изотопные данные не опровергают полностью возможности участия в рудном процессе мантийной серы. Однако, прямых критериев ее распознавания не существует. С другой стороны накапливается все большее количество данных о преимущественной роли коровой серы. Тем самым неук-

лонно уменьшается необходимость привлечения гипотетического глубинного источника для объяснения происхождения серы рудных месторождений.

В настоящем сообщении были использованы некоторые данные, полученные в ходе совместных исследований с В.Белым, М.Галкиным, Г.Генераловой, М.Гуревичем, В.Дубровским и Н.Озеровой.

Таблица 1. Изотопный состав серы n_2 нефтяных газов и подземных вод.

Район	Число проб	$\delta S^{34}\text{‰}$	
		от	до
Амударьинская обл.	4	+ 13	+ 16
Западная Туркмения	4	+ 10	+ 13
Восточная Туркмения	4	+ 6	+ 12
Оренбургское газовое месторождение	11	0	+6
Таджикская депрессия(2)	5	+ 1	-4

Таблица 2. Изотопный состав серы в рудопроявлениях Подолия Верхней Лены

	Число проб	$\delta S^{34}\text{‰}$	
		от	до
Подолия			
галенит	15	+ 12	+ 14
сфалерит	4	+ 13	+ 17
халькопирит	5	+ 13	+ 16
Верхняя Лена			
галенит	29	- 7	- 2

Таблица 3. Изотопный состав серы сульфидно-касситеритовых месторождений

Район	Число проб	$\delta S^{34}\text{‰}$		
		от	до	среднее
Приморье и Дальний Восток (10 месторождений)	31	0	-4	-3
СВ Якутия (5 месторождений)	14	-2	-11	-7
КНР (5 месторождений)	106	+1	-8	-4

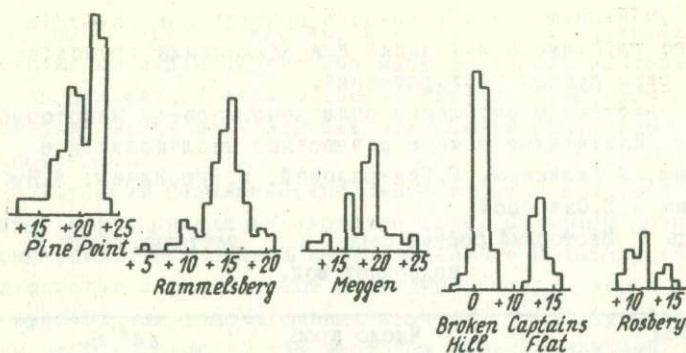


Рис. 1. Вариации изотопного состава серы рудных сульфидов некоторых стратиформных месторождений.

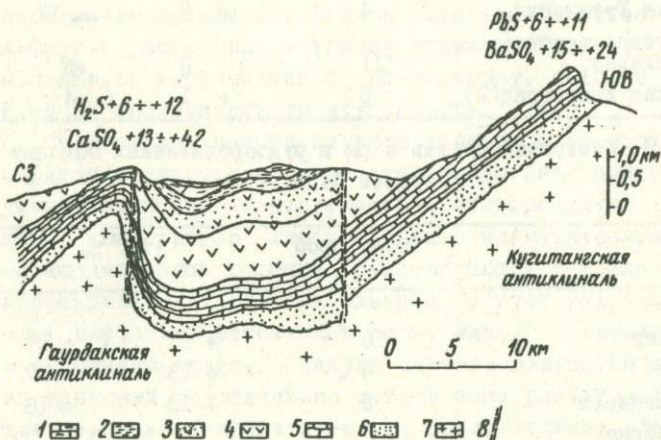


Рис. 2. Схематизированный геологический разрез в направлении Гаурдак-Кугитанга (по Жданову и Амурскому) 1) известняки и глины верхнего мела, 2) терригенные отложения нижнего мела, 3) гипсоносные отложения нижнего мела, 4) соленосная толща верхней юры, 5) карбонатные отложения верхней юры, 6) терригенные отложения нижней-средней юры, 7) породы палеозойского основания, 8) зоны разломов.

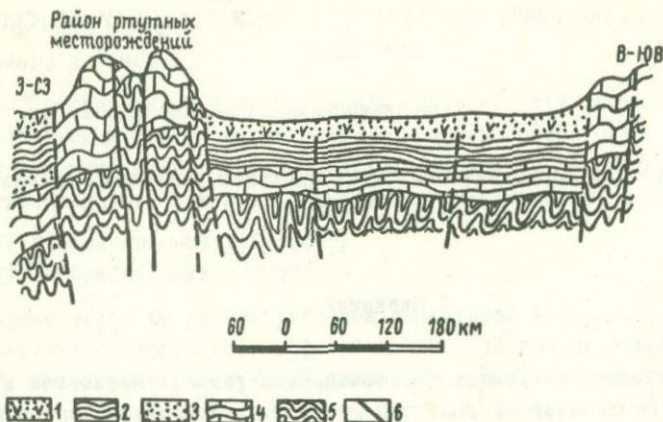


Рис. 3. Схематизированный геологический профиль через Колымский массив (по Галкину).
1) меловые вулканогенно-осадочные отложения, 2) юрские терригенные отложения, 3) триасовые терригенные отложения, 4) карбонатные отложения палеозоя, 5) протерозойские метаморфические породы, 6) тектонические нарушения.

ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов В. и др. 1969 - Геология рудных местор.,
№ 1.
Панкина Р. и др. 1968. В кн.: Генезис нефти и газа,
изд-во "Наука", 151.
Anger J. et al., 1966. Econ. Geol., v.61, N 3
Buschendorf et al., 1963. Geochim. et Cosmoch. Acta,
v. 27, N 5
Sasaki A., Krouse H., 1969. Econ. Geol., v.64, N 7
Stanton R., Rafter T., 1966. Mineral. deposits, v.I, N I
Yang Peng-jun et al., 1966. Sci. geol. sinica, N 3

НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛОГЕНИИ БРАЗИЛЬСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

В. СУДЖИНСКИЙ

Министерство энергетических и минеральных ресурсов, Рио-де-Жанейро, Бразилия

Введение

Основные геохимические ассоциации главных элементов и основные геохимические средства среди этих элементов, способные давать концентрации минералов экономического значения, были обнаружены на бразильской платформе при составлении металлогенических карт страны масштаба 1/1000000 и 1/2500000 (Suszczynski 1967/1969).

Вся территория Бразилии площадью 8560000 км² является типичной, весьма стабилизированной платформенной областью (после докембрия в этом регионе земной коры не было никаких геосинклинальных или орогенических движений).

В результате исследования 10000 рудопроявлений и месторождений полезных ископаемых, из которых около 1150 находятся в эксплуатации, проведенного по литературным данным и при непосредственном ознакомлении с некоторыми объектами, автору удалось установить для этой обширной территории основные значения металлогенических и геохимических процессов. (Общее число зарегистрированных рудников в Бразилии составляет примерно 590-610).

Что касается геологии и тектоники, то для рассматриваемого региона были выделены следующие подразделения, составляющие основу металлогенической карты, которые отображают также различные этапы геохимической эволюции этого региона.

I. "Амазонская элиплатформа". Она занимает более половины территории Бразильской платформы. Эта основная тектоническая единица является также и наиболее древней тектонической

областью всей платформы. Она сформирована в течение среднего и позднего докембрия.

2. "Орогенический пояс Бразилид". Он охватывает восточный край Амазонской платформы со стороны Атлантического океана. Период развития этого пояса — поздний докембрий. Данный пояс представлен двумя, довольно различными тектоническими зонами:

- 1) "район Гояс-Мату-Гроссу";
- 2) "атлантический район".

Кроме того, на рассматриваемой территории автор выделил "Промежуточную геологическую фазу" или "Осадочный складчатый чехол", находящийся между нерасчлененным кристаллическим фундаментом и "Нескладчатым осадочным чехлом". Формирование "Осадочного складчатого чехла", включающего кислые континентальные вулканические образования и гибридные породы, началось в позднем докембрии и завершилось в силуре. На Амазонской платформе этот чехол, подразделенный на три различных структурных яруса, по своей природе резко отличается от "Осадочного складчатого чехла", обнаруженного в областях пояса Бразилии. В последнем наблюдается отчетливое преобладание серий известняков с *Collenia*, находящихся между верхним докембрием и основанием палеозоя. В нижележащих отложениях преобладают вулканические породы. Исходя из многочисленных литологических, структурных и тектонических различий отдельных участков этого чехла, обнаруженных на Бразильской платформе, последняя была подразделена на две основные части:

- 1) Амазонскую платформу;
- 2) "область развития Бразилид".

Третья тектоническая фаза, выделенная под названием "Осадочный нескладчатый чехол", занимает приблизительно половину общей площади страны. Этот чехол был подразделен на перикратоническую (сформировавшуюся после мезозоя) и интракратоническую (сформировавшуюся после раннего девона) части. Данный осадочный чехол представлен обширными внедрениями континентальных базальтов, мощными толщами известняковых пород и эвапоритами. Незначительное распространение имеют угольные фации.

Принимая во внимание описанные выше геологические и тектонические условия, автор имеет основание утверждать, что рассматриваемые геохимические и металлогенические процессы непосредственно отражают геологическую природу этой части континентальной земной коры. Кроме того, автор считает необходимым заметить, что сформулированные здесь предварительные геохимические и металлогенические законы могут быть характерными для Бразильской платформы и связаны непосредственно с современной степенью эрозии данной платформы.

Проводя исследования таким образом автор надеется способствовать общему изучению основ геохимического и металлогенического строения древних платформ. Кроме того, автор пытается раскрыть геохимическую природу наиболее древних регионов земной коры и, главным образом, стремится получить сведения об эволюции и распространении различных геохимических этапов, которые имели место в период образования Бразильской платформы, начиная с докембрия и кончая недавним прошлым.

Различные тектонические и геологические подразделения, рассмотренные выше, представляют собой основу для выделения основных металлогенических подразделений Бразильской платформы, а также различных фаз и подфаз их развития. Геохимия месторождений полезных ископаемых, которая образует рамки этой металлогенической эволюции, характеризуется теми же этапами развития. Точно так же, различные геохимические зоны Бразильской платформы, установленные при изучении месторождений полезных ископаемых и рудопоявлений, характеризуются тем же географическим распределением, что и рассматриваемые металлогенические зоны. Исключение составляет только наложенная геохимическая зональность, возникшая за счет геохимических процессов, имеющих экзогенный поверхностный характер.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ ГЛАВНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ ПОЯВЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАЛЛОВ НА БРАЗИЛЬСКОЙ ПЛАТФОРМЕ

В образовании концентраций минеральных веществ, которые могут привести к образованию месторождений полезных ископаемых на Бразильской платформе, наиболее важную роль играют три основных геохимических процесса:

1. Эндогенные геохимические процессы, которые могут быть изучены непосредственно на выходящем на поверхность на площади более 4200000 км² кристаллическом фундаменте.

2. Экзогенные геохимические процессы, развивавшиеся в осадочном нескладчатом чехле, образованном в результате либо эрозии древних докембрийских горных цепей, либо эрозии, протекающей непосредственно на древнем кристаллическом фундаменте.

3. Супергенные геохимические процессы, развивавшиеся в поздние геологические времена со специфической формой проявления и весьма характерные для тропической среды. Эти процессы, которые протекают независимо на кристаллическом фундаменте и на осадочном чехле, обуславливают особое поверхностное геохимическое выщелачивание, приводящее к формированию имеющих большое экономическое значение месторождений, главным образом в Амазонском регионе и в некоторых центральных и западных районах страны.

Среди основных геохимических ассоциаций главных элементов, обнаруженных на Бразильской платформе, можно выделить следующие случаи:

1. Ниобий, тантал, бериллий, литий, висмут, олово (и некоторые радиоактивные минералы, как например самарскит, эвксенит, монацит, джальмит и т.д.) могут образовывать единый парогенезис, когда они находятся в пегматитах. Пегматитовые процессы являются единственными, способными создавать геохимическую среду, которая одновременно концентрирует все эти элементы. Наиболее обширные минерализованные пегматитовые районы, связанные с орогеническим поясом Бразилии, расположе-

ны в кристаллическом фундаменте восточной части Бразильской платформы. Однако, два из этих элементов, ниобий и олово, могут быть обнаружены также и за пределами этой геохимической зоны. Кроме того, ниобий был обнаружен также в очень больших концентрациях в карбонатитах мелового возраста, среди которых наиболее известен карбонатит Аракса в штате Минас-Жераис. Олово находится в высокой концентрации в щелочных шаровых гранитах позднедокембрийского возраста, весьма похожих на нигерийские граниты кольцевых даек, которые секут южно-амазонский кристаллический фундамент на территории Рондония.

2. Железо, марганец и графит на Бразильской платформе всегда ассоциируют в докембрийских породах, образовавшихся в фазу завершения тектонического развития кристаллического фундамента. Эта металлогеническая эпоха, несмотря на свое обширное географическое распространение и большую продолжительность, была однако единственной, которая создала наиболее благоприятные геохимические условия, необходимые для концентрации этих трех минеральных веществ. Знаменитое месторождение "Квадрилатеро Ферриферо (*Quadrilateralo Ferrifera*) в штате Минас-Жераис было сформировано в течение этой металлогенической эпохи, так же как и довольно известный тип железной руды — итабирит бразильский. С наиболее ранними этапами образования "Осадочного складчатого чехла", формировавшегося уже в условиях накопления вулканических осадков, связано возникновение иной геохимической среды, в которой могли концентрироваться только железо и марганец. Примером этого служит огромное месторождение марганца и железа Уркум (*Urucum*) в штате Мату-Гроссо. Однако, несмотря на огромные концентрации железа и марганца и широкое географическое распространение этих элементов на Бразильской платформе по сравнению с другими регионами мира, геохимические условия в период развития фазы "Осадочного нескладчатого чехла" были неблагоприятны и не дали концентраций железа и марганца.

3. Золото и железо образуют пространственные и временные ассоциации во многих местах на всей территории платформы. Хорошо известные золотоносные итабириты, называемые "жакутинга", интенсивно разрабатываются в Бразилии, особенно в штате Минас-Жераис.

Что касается самого золота, автор, исходя из многочисленных примеров, полагает, что оно было первым металлическим элементом, давшим концентрации полезных ископаемых на Бразильской платформе. Так, в центральных районах страны золото не находится в пространственной ассоциации с обнаруженным на платформе очень большим поясом ультраосновных пород, который по видимому был сформирован в самые ранние этапы развития эвгеосинклинальной зоны пояса Бразилии. На Амазонской платформе золото очевидно связано с остатками древнейшего кристаллического фундамента, имеющего гранитно-мигматитовую природу. Примером последнего могут служить аллювиальные золотоносные месторождения в бассейне реки Тапажос к югу от Амазонки.

4. Фтор и барий характеризуются очень сильным геохимическим сродством в условиях, которые наблюдаются только в тектонической промежуточной фазе платформы. В этой геохимической области данные два элемента находятся вместе во всех месторождениях, связанных с мощными карбонатными сериями, которые характерны для этой промежуточной фазы. В породах кристаллического фундамента фтор и барий иногда, хотя и гораздо реже, находятся вместе, несмотря на их связь с тем же типом геохимической среды (они находятся в древних метаморфизованных известняковых фациях). Многочисленные примеры ассоциаций последнего типа известны для северо-запада страны. Однако, на юге страны наблюдаются уже только мономинеральные флюоритовые жилы, заключенные в гранитах кристаллического фундамента штата Санта-Катарина. В геохимической среде, характерной для поздней тектоно-геологической фазы формирования платформы — фазы осадочного нескладчатого чехла, уже не существовало условий для совместной концентрации этих двух элементов. Так, например, наиболее важная концентрация барита в стране, обнаруженная в перикратоническом меловом осадочном бассейне Алмада на северо-западе Бразилии, связана с карбонатными фациями, где уже нет флюорита.

5. Свинец, цинк, серебро, сурьма и, в меньшем количестве медь, всегда ассоциируют в мощных последовательностях из-

вестняков, образовавшихся в конечную стадию развития промежуточной геологической фазы или "осадочного складчатого чехла" позднедокембрийского возраста. В известниковых сериях Бразильской платформы Бамбуй и Асунгуй (*Bambui et Asungui*) сосредоточены наиболее важные концентрации цинка, свинца, серебра и висмута. Отчетливая геохимическая вертикальная и горизонтальная зональность наблюдается в последовательных пелитово-известняковых породах этой фазы, где автор, кроме уже перечисленных элементов, отмечает присутствие фосфора, урана, ванадия, фтора, бария, марганца и кадмия. Весьма характерен литологический и стратиграфический контроль распределения всех этих элементов, что является прекрасным поисковым признаком для обнаружения соответствующих им минеральных месторождений. Автор считает, что для этих последовательностей известняков геохимическая зональность распределения элементов снизу вверх будет следующей: цинк (медь), кадмий, свинец, уран (марганец), сурьма, серебро, ванадий, барий и фтор. В самых верхних частях разреза выше известняков встречается фосфор.

Что касается геохимических ассоциаций полезных ископаемых, обусловленных их петрохимической природой, то автор доклада считает необходимым привести два примера:

а) Во-первых, ультраосновные породы. Все породы этого типа, развитые на платформе, независимо от своего происхождения (глубинные магматические или вулканические), не только не образовали большого разнообразия полезных рудных минеральных веществ, но также и не дали их значительных концентраций, за исключением никеля, хрома и титана. (Автор сомневается в магматическом или вулканическом происхождении "меднорудного района "Риачо Кораса" ("*Riacho Corasa*") кристаллического фундамента центральной части штата Баия). Однако, среди многочисленных мелких рудопроявлений и точек минерализации других металлических элементов там найдены такие элементы как железо, свинец, палладий, медь, кобальт, цинк и ванадий. Что касается этой геохимико-литологической среды, следует отметить одну весьма важную ее особенность — отсутствие рудных сульфидов. Все рудные месторождения этого типа

оложены только окислами и силикатами.

б) Все проявления вулканизма кислого и смешанного состава, образованные после формирования вулканических кислых пород и гибридных образований, и развивавшиеся совершенно особо в период образования "Осадочного складчатого чехла" (широко распространенные на всей территории Бразильской платформы) являются совершенно безрудными. Характер геохимических процессов, которые сопровождали этот вулканизм, не привели к возникновению металлогенических условий, способных создавать концентрации рудных веществ. Это соображение является очень важным, если иметь ввиду крупные месторождения, образованные процессами вулканизма, имеющими ту же самую природу, обнаруженные на Тихоокеанском побережье Ю.Америки. Единственными исключениями в этом случае являются небольшие месторождения меди, найденные на крайнем юге платформы с запасом медной руды 6000000 тонн и некоторые небольшие месторождения касситерита аллювиального типа в штате Баия и на территории Рондония. Тем не менее, из многочисленных проявлений других минеральных веществ, не имеющих экономического значения, там могут быть встречены флюорит, барит, золото и свинец.

Учитывая теперь различные этапы эволюции магматизма Бразильской платформы и их петрохимию, следует отметить два особых типа пород — концентраторов рудных или полезных минеральных веществ. Эти два типа пород, характеризующиеся определенным петрохимическим происхождением, вызывали в период своего внедрения геохимические метасоматические процессы, магматические процессы ассимиляции или дифференциации, которые играли большую роль в локальной концентрации огромных масс полезных рудных и нерудных веществ. Этими двумя особыми типами пород являются карбонатиты и "щелочные шаровые интрузивные граниты".

В первом случае карбонатиты, которые встречаются только вокруг больших базальтовых массивов мелового возраста осадочного бассейна реки Парана, дали огромные концентрации ниобия, титана, фосфора, в меньшем количестве бария, фтора, железа и некоторых радиоактивных минералов.

В последнем случае шаровые щелочные граниты, встречающиеся вокруг очагов больших массивов, смешанного и кислого вулканизма, очень богаты оловом. (Возраст этого вулканизма, получившего значительное развитие на Амазонской платформе — конец докембрия). Наилучшим примером таких образований являются крупные месторождения аллювиального касситерита на территории Рондония и ее окрестностей (Kwosterman, 1970). В данном участке Амазонской платформы эти месторождения размещены на площади 420000 км².

Перечисляя рудные и нерудные минеральные вещества в порядке их относительного значения, можно сделать некоторые выводы, касающиеся геохимической природы этой части земной коры.

На Бразильской платформе наибольшим распространением пользуются следующие минеральные вещества (в порядке их относительного значения): железо (в виде гематита и магнетита); ниобий (в виде пирохлора и ниобата); вольфрам (в виде шеелита); золото; олово (только в виде касситерита); марганец (в виде пиролюзита и псиломелана); углерод (в виде алмаза и графита); бериллий (только в виде берилла); цирконий (в виде циркона и бадделейта); титан (в виде рутила, ильменита, анатаза и перовскита); тантал (в виде танталита); торий (в виде торита и монацита); калий (в виде карналита и сильвина); натрий (в виде галцита); магний (в виде магнезита, и тахигидрита (*tachydrile*))*). Среди этих элементов или минеральных веществ наиболее широко распространены следующие: золото, железо, углерод, титан, марганец, магний, торий, бериллий и олово.

Минеральными веществами, которые пользуются умеренным распространением или дают только небольшой или средней величины месторождения, или концентрируются в породах в значительно меньшей степени, чем минеральные вещества, названные выше, являются фтор, барий, цинк, медь, никель (только в виде силикатов) и хром.

* по-видимому *tachydrile* (прим. переводчика).

Веществами, не образующими значительных концентраций и проявляющимися в виде минерализованных признаков или небольших неэксплуатируемых месторождений и характеризующимися наименьшей степенью концентрации на Бразильской платформе, являются уран, ванадий, кобальт, ртуть, мышьяк, платина, кадмий и молибден. Самородная сера в этой части земной коры не найдена. На Бразильской платформе она проявляется только в форме сульфидов (очень мало распространенных) и сульфатов (наиболее обычной формой проявления этого элемента является гипс, образующий крупные месторождения на северо-западе страны и в Амазонии).

ЭКЗОГЕННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ОБРАЗОВАНИЕ КРУПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В АМАЗОНСКОМ РЕГИОНЕ

Влажные и сверхвлажные тропические условия амазонского леса, характерные для поверхности южноамериканского континента, господствуют на площади около 5700000 км². На территории Бразилии эти условия развиты на площади 4150000 км². Гидрографическая система Амазонского региона охватывает около 18% пресной воды земного шара. Выпадение осадков по всему району достигает более 2500 мм/год, а для некоторых областей эта величина варьирует между 5000 и 5500 мм/год. Растительный покров здесь настолько плотен, толщина его 30-60 м, что поверхность почвы не получает солнечного света. Это очень замедляет и затрудняет явления эрации. Происходит непрерывное накопление растительных остатков и они покрывают полностью поверхность почвы. Средняя годовая температура в этом регионе варьирует от 32°С до 38°С.

В этой весьма характерной экологической среде примерно 2100000 км² занимает амазонский осадочный бассейн третичного периода, значительная часть которого представлена аллювиальными четвертичными отложениями, которые только в последнее время образовали низкие почвы ("terres basses") и гидрофильные почвы. На остальной части этой экологической среды распространены породы докембрийского кристаллического фундамента.

Для этого совершенного специфического обширного района характерно особое развитие и способ проявления геохимических процессов. Автору не известна точно роль, которую играют био-геохимические и гидрогеохимические процессы, но он полагает, что их роль довольно существенна. Степень выветривания пород очень высокая и на обширных площадях мощность коры выветривания "*maniveau d'alteration*" достигает 100-200 м. Инфильтрация воды до этой глубины, ее постоянное наличие в этой среде, а также сезонные колебания в выпадении осадков вызывают очень интенсивные явления вертикальной и горизонтальной миграции уровня грунтовых вод. Все эти условия являются факторами, благоприятствующими постоянному, довольно интенсивному выщелачиванию одних элементов или минеральных веществ и фиксации других.

Вообще говоря, это выщелачивание, и в особенности щелочных элементов, необходимых для обмена веществ у растений, является причиной весьма сильного истощения почвы и вод, что в свою очередь вызывает общее заболевание растительности, за очень небольшим исключением, повсеместно обнаруживаемое в данном регионе.

Наиболее важной характеристикой Амазонской экологической системы является "региональная геохимическая зональность" распределения некоторых главных элементов, таких как алюминий, железо и марганец. Современные экологические условия этого региона могут быть также причиной фиксации ряда других элементов или минеральных веществ таких как золото, титан, фосфор и никель; автор, однако, не имеет достаточного количества данных, чтобы говорить об этом уверенно.

Эта "региональная геохимическая зональность" является более или менее симметричной относительно реки Амазонка, т.к. различные пояса одного и того же происхождения и с одними и теми же геохимическими условиями вытянуты в широтном направлении.

В этих геохимических поясах процессы, ответственные за их формирование, контролируются следующими факторами:

1) формой, плотностью и развитием гидрографической системы;

- 2) выравненным рельефом, который определяет положение и миграцию гидростатического регионального уровня;
- 3) высотой остаточного плато осадочных пород;
- 4) первоначальным петрохимическим составом осадочных отложений или кристаллических пород фундамента;
- 5) высокими постоянными значениями температуры, количеством выпавших осадков и их сезонными колебаниями;
- 6) присутствием мощного растительного покрова;
- 7) высокой постоянной и возобновляющейся степенью выщелачивания почвы, пород и растений;
- 8) физико-химическими и физическими условиями Амазонской экологической среды.

Географическое размещение и природа различных поясов или геохимических зон и их региональная зональность выглядят следующим образом:

I. Зона алюминия. Этот элемент характеризуется высокой степенью концентрации в регионе и образует крупные месторождения боксита и каолинита, имеющие экономическое значение. Эти два минерала присутствуют повсюду, по обе стороны среднего и нижнего течения реки Амазонка. Участки накопления боксита и каолинита располагаются независимо, либо на третичных осадочных отложениях бассейна Амазонки, либо на кристаллическом фундаменте. В формации "Алтер до Чао" (*Alter do Chao*) бассейна Амазонки наиболее значительные концентрации очень богатых Al_2O_3 руд, обусловленные, очевидно, присутствием глинистых осадков, пользуются более широким распространением среди осадочных отложений, чем на кристаллическом фундаменте. Однако на Бразильской территории Амапа имеется и другой, исключительно важный бокситовый пояс трех Гвиан, развитый на кристаллических породах и долеритах. Этот пояс, сформированный в той же экологической среде, уже не подвержен воздействию реки Амазонка. Таким образом, базисом эрозии этого пояса является Атлантический океан. (Содержание Al_2O_3 в отложениях бокситов в окрестностях реки Амазонка очень изменчиво, но в среднем оно составляет 45-55% Al_2O_3).

507

Внутри этого пояса следует выделить зону с преобладанием боксита и зону с преобладанием каолинита.

Каолинит в некоторых местах был образован раньше боксита и поэтому в этой среде каолинит играет роль прото-минерала бокситов. В то же время некоторые отложения каолинита, обнаруженные в наиболее низких частях бассейна реки Амазонка, по-видимому образовались в результате деградации бокситовых отложений, а именно, в связи с потерей определенного количества кремния и алюминия в весьма интенсивных гидрофильных условиях.

2. Марганец также сильно концентрируется в супергенных условиях Амазонской экологической среды.

Самое крупное месторождение марганца на Бразильской платформе — месторождение "Серра до Навио" ("Serra do Navio"), запас которого оценивается в 60 млн. тонн, находится в этом тропическом регионе на территории Амапа к северу от нижнего течения Амазонки. Это месторождение марганца сформировалось только после установления особых экологических условий, которыми характеризуется сегодняшняя Амазония. Воздействие этих условий на первичные метаморфические марганценозные формации с очень низким процентным содержанием этого элемента, такие как слюдяные сланцы, амфиболиты и марганецсодержащие карбонатные породы, способствовало образованию очень высоких вторичных концентраций этого элемента с содержанием MnO_2 порядка 40-48%. (Scarpelli, 1963). С противоположного края зоны развития этих отложений, точно напротив южной части низовья Амазонки в штате Пара также имеются супергенные месторождения марганца, образованные теми же типами экзогенных геохимических процессов. Такие месторождения, запас которых оценивается приблизительно в 5000000-10000000 тонн, находятся в "Серра до Серено" ("Serra do Sereno"), к северу от крупного железорудного месторождения Серра дос Каражас.

Природа первичных марганценозных пород и процентное содержание марганца в этом описываемом месторождении и месторождениях территории Амапа различны.

Кроме того, несколько месторождений марганца обнаруже-

ны в среднем течении Амазонки как с одной, так и с другой стороны от нее. Среди этих месторождений наиболее важным являются месторождения в бассейнах рек Сукундури - Сурундурицино, месторождения территории Рондония, месторождения в бассейнах рек Уатуман, Жатапу, Ксингю. По отношению к соответствующим первичным рудам все эти месторождения характеризуются большой поверхностной концентрацией супергенного марганца. В этом районе первичные месторождения марганца возникли в досилурийский период тектонической фазы образования осадочного складчатого чехла или промежуточной фазы геологического развития Амазонской платформы. Некоторые из приведенных выше месторождений ассоциируют с комплексами пород вулканогенно-осадочного происхождения.

Наиболее важный вывод, полученный в результате изучения географического размещения всех этих месторождений марганца, заключается в следующем: все месторождения образуют "региональный геохимический марганценосный пояс", который окаймляет "геохимический пояс алюминия". Общая высота рельефа, который обусловил поверхностную супергенную концентрацию марганца, является более высокой, чем высота, на которой расположены месторождения боксита и каолинита.

Наиболее значительные концентрации марганца, имеющие экономическое значение в Амазонском регионе, открытые до настоящего времени, находятся на кристаллических породах. В породах осадочного складчатого чехла концентрации марганца по-видимому менее значительные. В породах нескладчатого осадочного чехла никаких накоплений марганца не обнаружено. (В окрестностях реки Амазонки и в некоторых других местах области развития отложений этой последней фазы отмечено только некоторое увеличение содержания марганца в почвах, водах, латеритной коре и в подпочвенных пластах ("hard - pans").

3. Железо является еще одним элементом, способным давать обширные поверхностные супергенные месторождения большого экономического значения в этих тропических условиях Амазонии.

Первым примером этого типа служит большое месторождение железа "Серра дос Каражас" в штате Пара на юге низовья Амазонки.

Эта огромная супергенная концентрация железа согласно геохимическим и металлогеническим представлениям могла бы рассматриваться как аномальная, если не учитывать интенсивности экзогенных геохимических процессов, протекавших после установления таких экологических тропических условий в Амазонском регионе. Размеры этого месторождения, находящегося в стадии разведки, считаются эквивалентными размерам знаменитого месторождения "Квадрилатеро Ферриферо". Воздействие экзогенных геохимических процессов на первичные железоносные метаморфические образования привело к возникновению исключительно богатых железной рудой кор выветривания мощностью 150-250 м. Они создают "железоносное плато "Каражас" Содержание железа в этой вторичной руде может достигать 50-65%. Первичные горные породы, несущие железорудную минерализацию, представлены чередованием филлитов, кварцитов с межпластовыми включениями основных вулканических и ультраосновных пород, которые простираются в широтном направлении более чем на 200 км при ширине полосы 100 м.

Напротив этого месторождения, но с другой стороны реки Амазонка, имеется подобное месторождение железа, представленное "железоносным плато" вершины Мэкью (*Maicuru*), расположенное среди тропического леса.

На территории Амапа, в бассейне реки Гурупипи и в низовьях реки Токантинс обнаружено еще несколько месторождений железа; вместе с тем в этом районе, несмотря на недостаточность специальных исследований, установлено также широкое развитие огромных вторичных супергенных покровов железа. Автор предполагает, что в этих случаях низкий топографический уровень залегания этих месторождений и постоянное существование довольно развитой гидрофильной среды, которая их окружает, способствовали созданию своеобразных условий, приводящих к почти полному выщелачиванию этих древних поверхностных покровов, обогащенных железом. Другая гипотеза заключается в том, что существовавшие условия были недостаточными для развития экзогенных геохимических процессов, необходимых для формирования таких покровов.

"Геохимический пояс", обогащенный супергенным железом,

находится на периферии "геохимических поясов" алюминия и марганца и окаймляет "геохимический пояс" марганца. Его географическое размещение привлекает внимание тем, что топографический уровень образования этого пояса расположен значительно выше, чем уровни двух предшествующих поясов. Действительно, рельеф, областей развития "геохимического пояса железа" является более резко выраженным, с высотами более 300 м и даже более 400 м.

Три главных элемента, описанных выше, по-видимому могут характеризовать три последовательных этапа единого экзогенного геохимического цикла, который развивался в Амазонском регионе. Степень фиксации и удаления этих элементов может зависеть, кроме уже вышеперечисленных условий, от изменений рН и Е_h различных условий окисления и восстановления, в основе которых лежит деятельность растительного мира. Очевидно, что из всех этих элементов наиболее сопротивляющимся этой среде и наиболее стабильным является алюминий.

Наряду с этим элементами, на которые влияют факторы, определяющие экзогенный геохимический цикл, в экологической тропической среде Амазонии имеются также другие элементы, которые, как полагает автор, находятся вне этих типов контроля. К ним относятся золото, олово, никель, уран и титан.

Что касается золота, например, то оно является одним из наиболее распространенных элементов в Амазонии. Однако, единственным типом существующих здесь месторождений являются аллювиальные месторождения золота. Площади, минерализованные золотом, занимают обширные пространства в этом регионе, где наиболее важными являются районы Тэлажос, Амапа, Гурупипи-Турнесу, Мадейра и Токантинас. Они расположены либо на кристаллическом фундаменте, либо внутри осадочного Амазонского бассейна. Примером последнего случая могут служить месторождения золота Мауэс и Акра. До сих пор не найдены коренные месторождения золота.

Автору не известно, какие факторы обусловили концентрацию этого элемента в данной среде, однако он полагает, что здесь заслуживает рассмотрения "вопрос о коллоидальном золоте" и действия перегнойных и фульвакислот, возникающих в свя-

зи с жизнедеятельностью растительного мира (Boni, Gullemir, Garcia, 1967). Непосредственное влияние растений на концентрацию золота осуществляется двумя различными способами: путем абсорбции золота в корнях водных растений, как например в случае месторождений в бассейне реки Гурупы, и процессами обмена веществ у растений, поскольку золото обнаружено в капиллярной системе некоторых растений. В качестве примеров последнего случая автор приводит результаты анализа деревьев золотосного района бассейнов рек Тапажос и Мауэс. Сжигание некоторых растительных экземпляров из этих мест дает всегда несколько граммов чистого золота. Автор не уверен, но полагает, что олово и титан не входят в растениях в тех же условиях.

Несмотря на определенное незнание факторов, определяющих различную степень концентрации золота во многих минерализованных участках Амазонии, автор допускает возможность того, что этот элемент значительно чаще образует изолированные геохимические зоны, благоприятствующие его концентрации, чем непрерывные "геохимические пояса" перечисленных выше элементов.

По-видимому, огромные вторичные концентрации аллювиального золота Амазонии являются результатом весьма специфических экзогенных геохимических процессов, которые протекали на обширных площадях кристаллического фундамента, очевидно не содержащего золоторудных месторождений, но золото в котором присутствовало в рассеянном виде в результате первичных эндогенных геохимических процессов.

Обширное распространение условий тропической Амазонской экологической системы, интенсивность довольно продолжительной во времени непрерывной их деятельности и степень воздействия этих условий на мощные толщи выветренных пород были, по-видимому, достаточными для извлечения этого элемента из его первичной литологической среды, и, таким образом, способствовали накоплению довольно больших количеств золота, образующих в некоторых местах на поверхности рудные концентрации. В Амазонском регионе автор обнаружил признаки, позволившие сделать вывод о местах, где условия среды являются резко восстановительными или окислительными. Подобным же образом

можно подчитать продолжительность существования тропических экологических условий Амазонии, которые возникли после среднетретичной эпохи, т.е. приблизительно 12-15 миллионов лет назад. В настоящее время изучается геохимическое влияние микробиологических и главным образом бактериологических процессов, способных создавать местами сильно окислительные или анаэробные условия в этой среде (Институт микробиологии, г.Ресифе). Следует обратить внимание на то, что из всех мест земного шара в Амазонии встречаются наибольшие скопления живых "биомасс", которые должны играть большую роль в геохимических процессах тропиков и субтропиков. Несомненно, что наиболее важным районом земного шара для изучения вышеописанных типов процессов, является район Амазонской экосистемы.

Литература

- Goni J., Guillemin C., Sarcia C., 1967. Géochimie de L'Or *éxogène. Mineralium Deposita*, I, 259-268
- Kloosterman J.B., 1970. A Twofold Analogy between the Nigerian and the Amazonian Tin Provinces. II Technical conference on Tin. Bangkok. 1969, v. I, 29 p.
- Scarpelli W., 1963. Aspectos genéticos e metamórficos das Rochas do Distrito de Serra do Navio-Território Federal do Amapá. Brasil. VI Géological Conference of Guyanas. Macapá. 19 p.
- Suszczyński E., 1967. Notice explicative de la Carte Géologique et des gisements métallifères du Nord-Est du Brésil. II Conférence intern. sur les Roches Granitiques. UNESCO /ASGA/ Recife. 28 p.

ВАРИАЦИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ СУРЬМЯНЫХ МИНЕРАЛОВ НЕКОТОРЫХ ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А.А.Малахов, Е.А.Денисенко

Институт геологии Башкирского филиала АН СССР.

Сурьмяные и сурьмосодержащие месторождения, как правило, формируются в поздние этапы и часто являются наиболее юными членами семейств родственных рудных формаций. Минералы сурьмы выпадают в различные стадии минерализации, но обычно позже сосуществующих с ними сульфидов. Бурнонит и блеклые руды, иногда буланжерит, часто кристаллизуются в среднем диапазоне температур, игольчатые сульфоантимониты, бертьерит и антимонит - в низком.

Нами определялся изотопный состав серы сурьмяных минералов и сосуществующих с ними сульфидов из 42 месторождений, образовавшихся в различных условиях температур и давлений. Хотя число исследованных минералов сурьмы относительно невелико - 94, и в некоторых случаях в их отборе имеет место элемент случайности, можно полагать, что некоторые генетические вопросы формирования сульфидных руд могут найти объяснение.

Полученные в настоящем исследовании экспериментальные данные об изотопном составе антимонита, бертьерита, тетраэдрита, шватцита, буланжерита, бурнонита, джемсонита, устарасита, гетчелита, герддорфита и сосуществующих с ними сульфидов железа, меди, цинка и мышьяка приведены в табл. I.

Дисперсия δS^{34} серы сурьмяных минералов для высокотемпературных месторождений оказалась незначительной (рис. I, гистограмма I), несмотря на то, что месторождение Старя Трг (Югославия) сформировано на приповерхностных глубинах, а Чавата, Бричмулла, Чаткальские горы (Узбекистан) - в гипабиссальных. Значения δS^{34} для всех изученных сульфидов чрезвычайно близки, положительны, разброс колеблется от +1,0 до +2,9%.

Высоко-среднетемпературные гипабиссальные месторождения Мурунтау и Чермитан (Зап. Узбекистан) обнаружили такой же разброс δS^{34} сурьмяных минералов, но с отрицательными, абсо-

лютыми значениями δS^{34} (от -1,4 до -2,6%).

Средне- и низкотемпературные месторождения по изотопным характеристикам можно разделить на две группы. Для первой группы (рис. I, гистограмма П), в которую входят месторождения Нова, Слана, Добшина, Рудняны, Котрбахи, Чучма, Дубрава, Дегтярка, Злата Ида, Попроч, Смольник (Гемериды, Словакия), характерно обогащение тяжелым изотопом δS^{34} серы сурьмяных минералов. Вариации изотопного состава серы этих минералов изменялись от +10,5% до -0,8%, в основном, в диапазоне +1 до +7%. По нашему мнению, это связано с заимствованием более тяжелого изотопа серы из сульфатов нижележащих осадочных толщ при продвижении вверх рудообразующих растворов, возможно, в процессе регенерации месторождения этого региона (Jlavský, 1964; Jlavský, Nowak, 1962).

Вторая группа, в которую входят среднетемпературные месторождения Богутин, Бржезовы Горы, Цетинье, Кутна Гора (средне-чешский плутон) и низкотемпературные - Буяновац, Сува Река, Алшар, Гниляне (Динариды); Бузанава, Гурдара, Джиджикрут, Хайдаркан, Кадамжай, Чаувай (Тянь-Шань), отличается обогащением легким изотопом S^{32} серы сурьмяных минералов. Для этой группы значения δS^{34} колеблются от -0,7% до -10,3%. Таким образом, сурьмяные минералы серы гидротермальных месторождений нормального генезиса по сравнению с другими сульфидами обогащаются легким изотопом S^{32} . Однако, абсолютные значения (до -10,3%) указывают на возможное участие биогенной серы в образовании сульфидов некоторых месторождений этой группы.

Далее нами была предпринята попытка выяснения возможной корреляции изотопного состава серы сурьмяных минералов с возрастом формирования месторождений. Полученные результаты представлены на рис. 2. Из него наглядно видно, что практически никакой корреляции между значениями δS^{34} и возрастом месторождений не обнаружено, в то время как зависимость δS^{34} от условий и способа формирования этих месторождений совершенно очевидна.

Не установлена нами и корреляция изотопного состава серы сурьмяных минералов с глубинами формирования месторождений.

Наконец, мы постарались установить для нормального гидротермального процесса (без признаков регенерации) место сурьмяных сульфидов в ряду, дающем представление о способности минералов к равновесному изотопно-обменному накоплению

Благодаря изучению изотопного состава серы сосуществующих сульфидов (Ryznar, Campbell, Kraus, 1967; Sakai, 1968), а затем и прямым экспериментом (Kajiwara, Krouse, Sasaki, 1969) к настоящему времени установлено, что в ряду сульфидов при равновесных условиях тяжелый изотоп серы (S^{34}) максимально накапливается в пирите, меньше в сфалерите и халькопирите и еще меньше в галените. Иными словами содержание S^{34} при равновесных условиях будет уменьшаться от пирита к галениту согласно ряда пирит > сфалерит, халькопирит > галенит.

Для выяснения места в этом ряду минералов сурьмы нами были использованы 16 образцов сульфидных руд с сосуществующими минералами сурьмы из II месторождений. Прежде всего эти данные подтверждают приведенный выше ряд по избирательному накоплению S^{34} различными сульфидами. Затем, наши данные показывают, что сульфоантимониты и сульфиды сурьмы следует поместить по способности к аккумулярованию S^{34} после сфалерита. Не обнаружено ни одного случая, чтобы S^{32}/S^{34} сульфидов сурьмы было меньше, чем сосуществующих с ними сульфидов цинка и железа (рис.3). Отсюда вытекает вывод, что в сульфоантимонитах и сульфидах сурьмы из месторождений, образовавшихся в результате нормального гидротермального процесса, накапливается преимущественно легкий изотоп S^{32} .

Учитывая все сказанное, ряд, характеризующий способность минералов к равновесному изотопно-обменному накоплению тяжелого изотопа S^{34} , следует записывать в таком виде:

пирит > сфалерит, халькопирит > минералы сурьмы

К сожалению, единичные определения изотопов серы в галените и сосуществующих с ними сульфидах сурьмы не позволили пока определить соотношения минералов сурьмы и галенита, но они очень близки.

Опыт изотопных исследований сурьмяных минералов серы

указывает на целесообразность дальнейшего проведения подобных работ, поскольку они дают дополнительную информацию для изучения наиболее поздних стадий минерализации месторождений.

Таблица I

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ МИНЕРАЛОВ СУРЬМЫ И СОСУЩЕСТВУЮЩИХ С НИМИ СУЛЬФИДОВ ИЗ НЕКОТОРЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

№ обр.	Месторождение	Минерал	δS^{34}
1	2	3	4

I. Высокотемпературные месторождения

33	Стари ТРг	пирит	+1,6
233	"	пирротин	+1,7
238	"	пирротин	+1,1
I474	"	буланжерит	+2,4
224	"	галенит	-0,3
I59	"	жемсонит	+1,7
255	"	жемсонит	+1,7
II37п	Чавата	пирит	+6,1
II37б	"	буланжерит	+1,0
II40п	Чавата	пирит	+4,7
II40с	"	сфалерит	+3,2
II40б	"	буланжерит	+2,9
I493с	Бричмулла	сфалерит	+3,7
I493б	"	буланжерит	+2,6
II76	Чаткальские горы	висмутин	+4,5
I447	"	висмутин	+1,1
I445	"	устарасит	+1,9
I456	"	устарасит	+2,8

2. Высоко-среднетемпературные месторождения

89Ia	Мурунтау	арсенопирит	+1,6
89Iп	"	пирит	+1,3
89Id	"	жемсонит	-2,6
II92a	Чермитан	арсенопирит	+4,9
II92п	"	пирит	+4,5
II92д	"	жемсонит	-1,4

Продолжение таблицы I

I	2	3	4
3. Среднетемпературные месторождения			
874	Б.Шавница	тетраэдрит	+3,6
175	Сребреница	булажерит	-2,1
693с	Богутин	сфалерит-2	+0,7
818	"	сфалерит-2	0,0
770	"	вюртцит	0,0
693б	"	бурнонит	-3,0
694г	"	галенит-I	+0,9
694/2б	"	бурнонит	-0,7
694б	"	бурнонит	-3,3
695	"	галенит-I	-0,9
699п	"	пирит-I	-0,9
591	"	пирит	+4,9
699	"	галенит-I	-2,2
825	"	галенит-I	+1,6
894	"	халькопирит	-4,1
693	"	галенит-2	-8,5
822	"	галенит-2	-4,3
821	"	галенит-2	-7,5
696	"	жемсонит	-6,5
931	"	жемсонит	-8,7
933п	"	пирит	-2,9
933г	"	галенит-2	-8,6
937п	Бржезовы горы	пирит	+3,3
937т	"	тетраэдрит	-8,5
1464	"	сфалерит	7,7
806х	Цетинье	халькопирит	-1,3
806т	"	тетраэдрит	-4,1
690	Кутна Гора	пирит	+4,4
676	"	бергьерит	-1,7
890	Охтина	галенит	-4,1
891х	"	халькопирит	-1,0
891т	"	тетраэдрит	-4,3

Продолжение таблицы I

I	2	3	4
4. Средне-низкотемпературные месторождения с признаками регенерации			
I465с	Нова Слана	сфалерит	+2,5
I465г	"-	герсдорфит	+1,2
679	Добшина	герсдорфит	+1,1
680	"-	герсдорфит	+1,1
678п	Рудняни	пирит	+1,5
678ш	"-	шватцит	-4,5
578	Котрбахи	тетраэдрит	+2,6
578/2	"-	тетраэдрит	+7,7
900	Чучма	тетраэдрит	+4,6
90I	"-	тетраэдрит	+5,4
904	"-	тетраэдрит	+3,1
904а	"-	антимонит	+2,6
904п	"-	пирит	-4,0
904/2	"-	тетраэдрит	+2,6
929	"-	тетраэдрит	+1,6
930п	"-	пирит	+2,4
930г	"-	тетраэдрит	+3,6
860	Дубрава	антимонит	+3,8
863	"-	антимонит	+6,6
856	Легтярка	антимонит	+6,5
857	"-	антимонит	0,0
859	"-	антимонит	+2,0
86I	"-	антимонит	+4,9
899	Злата Ида	антимонит	+3,3
79I	Попроч	антимонит	+4,0
794	"-	антимонит	+10,5
796	"-	антимонит	-0,8
798	"-	антимонит	+3,2
792	"-	антимонит	+1,9
795	"-	антимонит	-0,7
9I5	Смольник	антимонит	+3,8
9I6	"-	антимонит	+6,1

Продолжение таблицы I

I	2	3	4
5. Низкотемпературные месторождения			
2I	Буяновец	антимонит	- 1,8
35I	"-	антимонит	- 3,9
849	Кремница	антимонит	- 4,2
850	"-	антимонит	- 3,7
I23a	Сува Река	антимонит	" 1,8
I23p	"-	реальгар	- 3,8
I23/4a	"-	антимонит	- 1,0
I23/4p	"-	реальгар	- 3,8
3I5a	"-	антимонит	- 4,4
3I5p	"-	реальгар	- 4,8
469	"-	антимонит	- 4,8
I50	Алшар	антимонит	- 5,6
I8	Гниляне	реальгар	- 6,1
340I	Бузинава	антимонит	+ 1,7
3403	"-	антимонит	- 1,9
3405	"-	антимонит	- 3,0
I362	Удерейское	антимонит	+ 1,7
864	Пезинек	антимонит	- 3,9
864/I	"-	антимонит	- 1,5
74I	Богутин	бертьерит	- 7,2
74I/I	"-	бертьерит	- 7,2
8I7a	"-	антимонит	- 5,4
8I7c	"-	бертьерит	- 9,4
740	"-	антимонит	- 4,0
3408c	Гурдара	сфалерит	- 2,6
3408a	"-	антимонит	- 4,7
I453	Джиджикрут	антимонит	- 3,3
I476	"-	антимонит	+ 0,6
I470	"-	антимонит	- 3,9
I47I	"-	антимонит	+ 3,0
I472	"-	антимонит	- 3,1
I473	"-	антимонит	- 3,6

Продолжение таблицы I

I	2	3	4
	Хайдаркан	антимонит	-7,9
	Кадамжай	антимонит-I	-1,7
	-"-	антимонит-2	-2,0
	Чаувай	антимонит	-9,3
	Никитовка	антимонит	-2,3
	Чемпуринское	антимонит	-5,6
	Курусай	антимонит	-8,2
	Мулуката	антимонит	-2,1
	Усть Елье	антимонит	-7,2
789	Красна Гора	антимонит	+2,4
757	Богутин	бертьерит	-3,7
773	-"-	антимонит	-7,3
385	-"-	антимонит	-10,3
675	-"-	бертьерит	-7,3

- Примечание: 1) Сосуществующие минералы имеют один номер.
 2) Данные, взятые из работы Н.А.Озеровой и др. (Озерова, Айдиньян, Виноградов, 1967), приведены без номера образца.

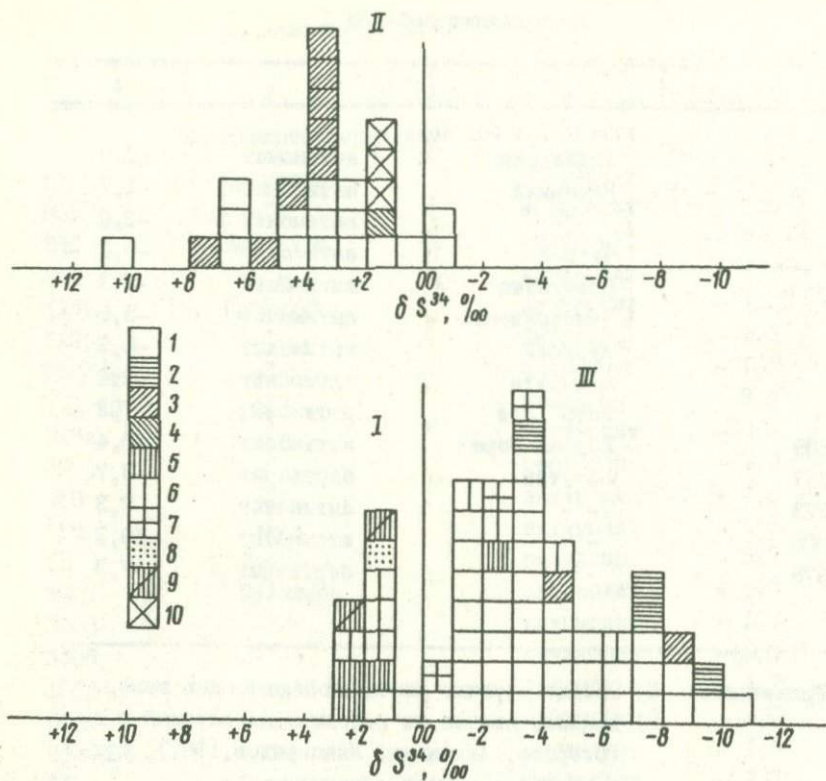


Рис. I. Изотопный состав серы сурьмяных минералов из высокотемпературных (I) и средне- и низкотемпературных (II с признаками регенерации, III - без таковых) месторождений. Условные обозначения: I - антимонит, 2 - бертьерит, 3 - тетраэдрит, 4 - шватцит, 5 - буланжерит, 6 - джемсонит, 7 - бурнонит, 8 - устарасит, 9 - гатчеттелит (хайдарканит), 10 - герсдорит.

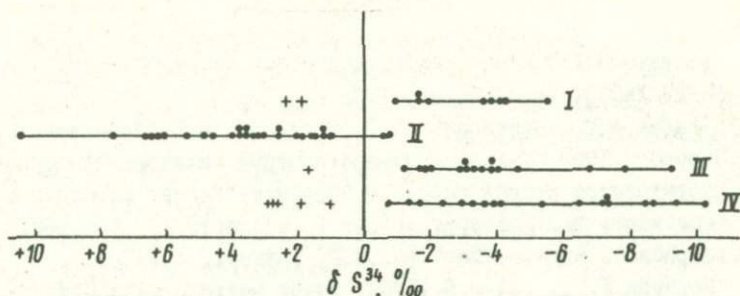


Рис.2. Изотопный состав серы сурьмяных минералов из месторождений различного возраста. Условные обозначения: месторождения неогена(I); верхнего мела(II), перми и пермикарбона (III), верхнего карбона(IV). Крестики - значения δS^{34} сурьмяных минералов из высокотемпературных, а кружки - тоже из средне- и низкотемпературных месторождений.

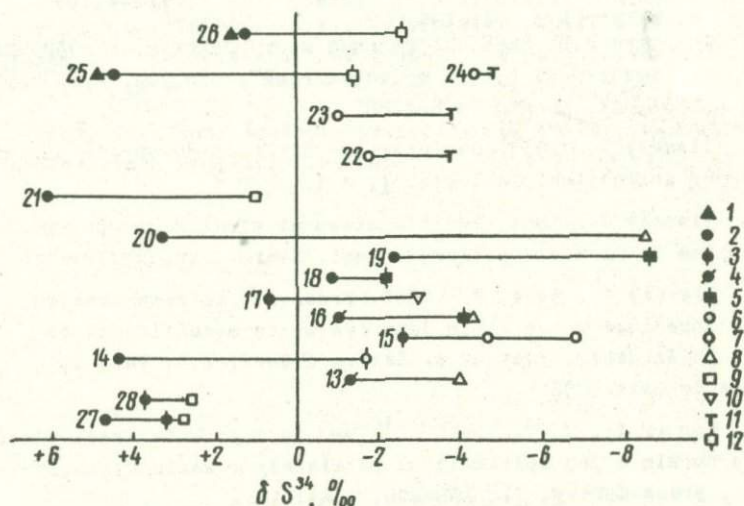


Рис.3. Изотопные сдвиги серы у сосуществующих арсенопирита(I), пирита(2), сфалерита(3), халькопирита(4), галенита(5), антимонита(6), бертьерита(7), тетраэдрита(8), буланжерита(9), бурнонита(10), реальгара(11), джемсонита(12). Месторождения - Цетинье (13), Кутна Гора(14), Гурдара(15), Охтина(16), Богутин (17,18,19), Бржезовы Горы(20), Чавата(21, 27), Сува Река(22,23,24), Чермитан(25), Мурунтау(26),Бричмулла(28).

Литература

Абдуллаев Х.М. 1960. Магматизм и оруденение Средней Азии. Изд-во АН УзССР, Ташкент, стр.148.

Бендик А.Т., Касавченко Г.В., Нестерова Н.П., Чеботарев У.М. Ю.Г.Зарембо. 1969. Кварц-пирит-арсенопирит-золоторудная формация (Мурунтауское рудное поле), В сборнике "Рудные формации и основные черты металлогении золота в Узбекистане", отв.ред. И.Х.Хамрабаев. Изд-во "Фан" Узб.ССР, Ташкент, с.149-194.

Бернард Я.Г., Гануш В., 1963. Очерк металлогении Спешско-Гемерского Рудогорья. В сборнике "Некоторые рудные месторождения Западных Карпат", отв. ред. Я.Г.Бернард. Изд-во ЧСАН, Прага, с. 17-31.

Cambel B., 1959. Die metallogenen Hauptprovinzen der Slowakei und die Probleme der Metallogenensis der Westkarpaten. Wissensch. Zeitschr. d. M. Luther Univ. Halle-Wittenberg, Math-Nat, 8/2, 181-196

Федорчук В.П. 1968. Термальные месторождения. В сборнике "Тенезис эндогенных рудных месторождений", отв.ред. В.И.Смирнов. Изд-во "Недра", Москва, с.544-585.

Ilavský J., 1958. Geologie der Erzlagerstätten des Lipsa-Gömröer Erzgebites. Geologie, 7, N 1, 1-43

Ilavský J., 1964. Smolnik gisement stratiforme polymétamorphisé de minerais sulfurés. Geol. Sborn., XV, 2, 191-310

Ilavský J., Novak F., 1962. Processus de regeneration métallogénique d'âge alpin dans les monts métallifères du Spis et du Gemer. Travaux d. Labor. d.Geol. d.l. Fac. d. Scien de Gren., 98

Kantor I., 1957. Ar⁴⁰/K⁴⁰ metoda určovania absolutného veku hornín a jej aplikácia na beteiarsky gemeridný granit. Geol. práce-Zprávy, II, 188-200, Bratislava

Kajiwara V., Krouse H.R., Sasaki A.S., 1969. Experim. study of sulfur isotope fractionat. between coexistent sulfide minerals, Earth and Plan. Sci. Let., 7, 3

Malachov A.A., 1958. O posloupnosti vzniku hydrothermalnich lozisek, geneticky spjatých s tvorbou stredoceskeho plutonu. Casopis p. mines. a geol., N 4, 411-416, Praha

Малахов А.А. 1960. Металлогеническая схема Вардарской Македонии. Узбек.геол.ж., 2, 65-71.

Малахов А.А., Назирова Р., 1966. Эндогенные формации висмута. В сборнике "Эндогенные рудные формации Узбекистана", т. II, Изд-во "Фан", Ташкент, с.187-207.

Maška M., 1957. Poznanky k predterciérni metalogenesi západnich Karpat, zvlášte Spišsko-gemerského Rudohorí. Geol. Práce, 46, 96-106, Bratislava.

Nikitin V.V., Duhovnik I., 1936/37. Cinkovo-zvinešni rudnik "Stari trg" v okolici Trepoš. Rud.zborn I, № 3, 194-225

Озерова Н.А., Айдиньян Н.Х., Виноградов В.И., 1967. Изотопный состав серы ртутных месторождений. В сборнике "Изотопы серы и вопросы рудообразования", отв.ред. Ф.В.Чухров. Изд-во "Наука", Москва.

Ruznar G., Campbell F.A., Krouse H.R., 1967. Sulfur isotopes and the origin of the Queмонт ore Body. Econ.Geol., 62, № 5, 664-678

Sakai H., 1968. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. Geochem. J., 2, № 1, 29-49

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СВИНЦА
СТРАТИФОРМНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОЛГАРИИ
И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ВЫЯСНЕНИЯ ИХ ГЕНЕЗИСА

И.МИНЧЕВА-СТЕФАНОВА, Бл.АМОВ

Геологический институт БАН, Физический институт БАН,
Болгария

"Изотопный состав природного рудного свинца дает указание не только на возраст этого свинца, но что более важно, несет на себе отпечаток тех процессов рудообразования и процессов, их сопровождающих, которые привели к изменению изотопного состава свинца, т.е. говорит о его генезисе".

А.П.Виноградов

Этой мыслью академик А.П.Виноградов ясно подчеркивает значение изотопного состава свинца для выяснения происхождения сульфидных месторождений, а это означает, что систематическое изучение изотопного состава сульфидного свинца необходимо не только для освещения этих проблем, но и для выяснения происхождения металлов в сульфидных рудах. Поэтому в литературе все чаще появляются исследования по изотопному составу свинца, которые сопровождаются серьезными попытками к генетическим интерпретациям (Виноградов, 1955; Виноградов, Тарасов и др., 1957, 1960; Есиков, Томсон и др., 1965; Жиров и Зыков, 1959; Рабинович, Голубкина и др., 1964; Тугаринов, Щербаков и др., 1960 и др.).

С целью изучения этих проблем и особенно в связи с выяснением происхождения стратиформных полиметаллических месторождений в Болгарии, о котором высказываются также различные мнения, как и о генезисе стратиформных свинцово-цинковых и медных месторождений в земной коре вообще, были проведены исследования изотопного состава свинца в этих месторождениях. Для большей уверен-

ности при обсуждении полученных результатов предварительно был определен изотопный состав свинца из более важных сульфидоносных районов Болгарии и особенно из тех, у которых выяснен геологический возраст. С одной стороны, это - верхнепалеозойские полиметаллические месторождения в Западной Болгарии, а, с другой стороны, - олигоцен-миоценовые свинцово-цинковые месторождения в Родопской области.

Изотопный состав галенитов из верхнепалеозойских месторождений отличается постоянством (табл.): отношение $\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$ равно 18,38; $\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}} = 15,62$ и $\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}} = 38,60$. Изотопный состав свинца из молодых месторождений также очень постоянен. Отклонения получаются только для ториевого свинца. Для них характерен состав $\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} = 18,76$. Небольшая разница в возрасте этих двух месторождений выражается и малой разницей между величинами этого отношения.

На фоне этого постоянства выделяются значительные вариации изотопного состава свинца из стратиформных полиметаллических месторождений в Болгарии, которые явно превосходят точность определения.

Прежде чем перейти к рассмотрению этих вариаций, необходимо привести краткие сведения о методике определения изотопного состава и о характерных особенностях интересующих нас месторождений.

Методика исследования

Изотопный состав свинца измерен на масс-спектрометре типа МИ-1305, с помощью термоионизационного источника ионов на основе стеклообразных эмиттеров с составом SiO_2 , Al_2O_3 и P_2O_5 . Достоинством этого метода является низкий фон посторонних ионов, что позволило определить с большой точностью содержание свинцовых изотопов по отношению к нерадиогенному изотопу Pb^{204} .

Отношения $\frac{Pb^{208}}{Pb^{206}}$ и $\frac{Pb^{204}}{Pb^{206}}$ измерены двухлучевым методом с компенсационной схемой с точностью 0,2%, а отношения $\frac{Pb^{208}}{Pb^{207}}$ и $\frac{Pb^{207}}{Pb^{206}}$ однолучевым методом с точностью 0,5%.

Более подробные сведения об использованной методике даны в работах Амова (Амов, 1965, 1968; Амов и др., 1966).

Для сопоставления наших результатов с данными других авторов по изотопному составу свинца недавно на нашем приборе, по той же методике, был измерен изотопный состав свинцового стандарта Калифорнийского технологического института США, любезно предоставленный нам Ю.П.Шергиной из ВСЕГЕИ - Ленинград, СССР. В пределах точности ($\pm 0,2\%$) наши результаты совпадают с результатами измерения изотопного состава этого стандарта (Катанзаро, 1967)

Краткие сведения о рассматриваемых
стратиформных месторождениях

В общих чертах эти месторождения, обозначаемые одним из авторов как тип "Седмочисленица" (Минчева-Стефанова, 1962, 1967), аналогичны стратиформным свинцово-цинковым месторождениям в Восточных Альпах, Карпатах, Долине р.р.Миссиссипи-Миссури и др. Однако характерным для них является то, что наряду со свинцово-цинковой минерализацией проявилась и свинцово-медная минерализация, моложе первой и наложенная на нее. Породами, вмещающими оруденение, являются преимущественно среднетриасовые (анизийские) карбонатные отложения и отчасти нижнетриасовые и нижнеюрские карбонатные песчаники или палеозойские филлиты и алевродиты. В отличие от свинцово-цинковой минерализации, которая встречается только в карбонатных породах и очень редко в виде бедных проявлений среди упомянутых палеозойских пород, свинцово-медная минерализация распространена в одинаковой степени во всех видах вмещающих пород. На одинаковый генезис этой минерализации в различных по возрасту вмещающих породах указывает как ее одинаковый минералогический состав, характеризующийся наличием определенных медных, мышьяковых, кобальто-никелевых, серебряных и ртутовых минералов, так и одинаковая последовательность отложения последних, выраженная в обособлении нескольких характерных минеральных парагенезисов (Минчева-Стефанова, 1961, 1962, 1967).

Полученные результаты

Для исследования изотопного состава свинца выбраны представительные пробы галенитов из обоих типов сульфидных минерализаций и из рудных тел, залегающих в различных по возрасту и петрографическому составу вмещающих пород. Исследовано всего 34 галенитовых проб (табл. I). Кроме того, исследованы 3 пробы барита из жил, распространенных в районе стратиформных месторождений, которые рассматриваются как самое позднее, финальное проявление рудообразовательной деятельности, обусловившей возникновение самих стратиформных месторождений. Изучены также две пробы галенитов из сидерит-полиметаллического месторождения Кремиковци, приуроченного к среднетриасовым отложениям.

Как и следует ожидать, самое большое количество проб - 60% относится к галенитам из рудных тел в карбонатных породах. Пробы из галенитов, залегающих в остальных вмещающих породах - песчаниках и филлитах, составляют соответственно 18% и 22%, что является достаточным для проведения корреляции.

Для отношения $\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$: 18,45; 18,62; 18,76; 18,83; и 19,12; для отношения $\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}}$: 15,62; 15,66; 15,72 и 15,75 и для отношения $\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$: 38,74; 39,00; 39,40; 39,55 и 39,77

(рис. I и 2). Каждые последние два значения отношений относятся к самым поздним галенитам, связанным с одной стороны, с позднейшим, почти стерильным (безрудным) кварц-карбонатным парагенезисом месторождений, а, с другой стороны, с практически безрудными баритовыми жилами. Остальные величины характерны для главных генераций галенита в обоих видах сульфидных минерализаций, причем величина 18,76 отношения $\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$ установлена только в некоторых из наиболее ранних генераций галенита. Частичное распределение полученных пяти значений этого изотопного отношения в процентах от общего числа исследованных проб и в соответствии с породами вмещающими галениты, представлено на рис. I.

Обсуждение результатов

Полученные результаты приведены на рис.2. На этих диаграммах нанесены первичные кривые эволюции изотопного состава свинца согласно модели Холмса-Гаутерманса с константами Рассела и Фаркуара (1962) для различных отношений содержаний урана к свинцу Pb^{238}/Pb^{204} и тория и урана $K = Th^{232}/U^{238}$.

На нижней диаграмме экспериментальные точки лежат почти на первичной кривой с $V = 9,2$, следовательно, можно утверждать, что содержание урана и свинца - 204 в источниках исследованных галенитов сохранялось приблизительно постоянным. Однако отношение содержаний тория и урана изменялось от $K = 3,25$ для верхнепалеозойских галенитов до $K = 3,37$ для молодых галенитов (верхняя диаграмма).

Как известно, метод Холмса-Гаутерманса не дает удовлетворительных данных о возрасте молодых галенитов (рис.2). В нашем случае удовлетворительные выводы о возрасте получаются по методу Рассела-Фаркуара-Камминга (Рассел и Фаркуар, 1962) (рис.3). По отношению $\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$ возраст палеозойских галенитов

($\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} = 18,38$) равен 240 млн. лет, а возраст галенитов молодых оруденений ($\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} = 18,76$) - 30 млн. лет. По отношению $\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$ для палеозойских галенитов получается такой же возраст - 240 млн. лет, но для молодых галенитов получается отрицательный возраст, что связано с повышенным содержанием тория в источниках этих галенитов (рис.2). Если отношение содержаний тория и урана сохранялось таким же, как в источниках палеозойских галенитов ($K = 3,25$), из рис. 2 следует, что для "молодых" галенитов отношение $\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$ должно быть равным 39,00 вместо 39,40, а возраст - соответственно 40 млн. лет, что хорошо согласуется с возрастом, определенным по отношению $\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$ (30 млн. лет). Учитывая таким образом аномальность ториевого свинца, оба варианта метода Рассела-Фаркуара-Камминга дают совпадающие результаты и для других образцов молодых галенитов (рис.3).

Самые поздние галениты являются аномальными как по отношению к урановому, так и к ториевому свинцу. Возраст, соответствующий их изотопному составу ($\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} = 18,83$ и $19,12$;

($\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}} = 39,55$ и $39,77$) - отрицательный. Это можно объяснить

локальным поступлением свинца с повышенным содержанием радиогенных изотопов в растворы, во время продвижения последних в земной коре. Воздействие радиогенных изотопов проявилось отчетливо, так как наличный свинец в растворах был в незначительном количестве.

Галениты с изотопным составом $\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} = 18,45$ и $18,62$ и $\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}} = 38,74$ и $39,00$, являющимся промежуточным между изотопным составом палеозойских и "молодых" галенитов, мы относим к смешанному типу, для которых характерна так называемая аномалия типа В Гаутерманса. Предполагается, что произошло извлечение и перестроение "старого" свинца из палеозойских пород во время более молодой гидротермальной деятельности. Особенно показательным является факт, что величина $\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} = 18,76$ относится только к наиболее ранним генерациям галенита, т.е. к галенитам более ранней сульфидной минерализации, тогда как величины $18,62$ и $18,45$ характерны для более поздних генераций, т.е. для галенитов более поздней сульфидной минерализации. Отсюда можно заключить, что степень участия "старого" свинца увеличивается в более поздних процессах рудообразования.

Исходя из такого способа интерпретации, можно также объяснить, почему для всех галенитов, залегающих в песчаниках и филлитах, где развита практически только свинцово-медная минерализация, получены только значения $18,62$ и $18,45$. Пробы с такими составами составляют самую большую часть (до 74%) среди всех исследуемых проб, что указывает на преобладающую роль "старого" свинца в исследуемых галенитах.

Вышеизложенные данные подкрепляют выводы Виноградова, Эберхарда и других авторов об участии смешанного свинца в галенитах

различных месторождений, факт, который получил ту или иную генетическую трактовку, в соответствии с геологической обстановкой.

Изотопный состав галенита из вышеупомянутого месторождения Кремиковци, залегающего в среднетриасовых отложениях, аналогичен изотопному составу верхнепалеозойского свинца. Это указывает на то, что данный свинец является полностью выщелоченным и переотложенным.

Вывод о наличии смешанного свинца в стратиформных месторождениях Болгарии подкрепляет мнение об эпигенетическом происхождении месторождений, которое между прочим оспаривается некоторыми авторами. Это мнение, однако, подкрепляется также ясно выраженным структурным контролем оруденения и формированием двух типов довольно различных сульфидных минеральных ассоциаций. В таком случае происхождение месторождений следует связать с молодой гидротермальной деятельностью, которая обусловила мобилизацию, извлечение и переотложение свинца из палеозойского фундамента.

В сущности почти во всех стратиформных свинцово-цинковых месторождениях, как например в Восточных Альпах и отчасти в Карпатах, а также в долине р.р. Миссиссипи-Миссури установлены вариации изотопного состава свинца (*Behre and Heyl, 1968; Schroll, 1965.*) Очень интересными являются "результаты Эккельмана, Калпа и Брауна (цитировано по Тугаринову (Тугаринов, Щербакова и др., 1960), которые указывают на наличие в данном метасоматическом рудном теле зональности по отношению к изотопному составу свинца в галенитах".

Выдвинутые этими и многими другими авторами объяснения причин, обуславливающих участие смешанного свинца в самых разнообразных типах сульфидных месторождениях, очень хорошо увязываются со все более утверждающимися идеями о мобилизации и извлечении металлов из больших по объему частей земной коры во время тектонических напряжений (*Kostov, 1968*), которые обуславливают возникновение генерируемых растворов и генерированных

Таблица 1.

Изотопный состав свинца стратиформных полиметаллических месторождений в сравнении с изотопным составом свинца верхнепалеозойских и олигоцен-миоценовых рудопроявлений Болгарии

	Число проб	$\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}} \pm 0,04$	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}} \pm 0,11$	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}} \pm 0,15$
I. Верхнепалеозойские полиметаллические рудопроявления	16	18,38	15,62	38,60
II. Оligоцен-миоценовые свинцово-цинковые рудопроявления	7	18,76	15,66	39,40
	4	18,76	15,66	39,10
	2	18,76	15,66	39,77
III. Стратиформные месторождения типа "Седмочисленици"				
A. Свинцово-цинковая минерализация				
а) в карбонатных породах	6	18,76	15,66	39,40
(T ₂)	4	18,62	15,66	39,00
	5	18,45	15,62	38,74
б) в филлитах	2	18,62	15,66	39,00
	2	18,45	15,62	38,74
B. Свинцово-медная минерализация				
а) в карбонатных породах	1	18,62	15,66	39,00
(T ₂)	6	18,45	15,62	38,74
б) в песчаниках	3	18,62	15,66	39,00
	2	18,83	15,72	39,55
в) в филлитах	2	18,62	15,66	39,00
	1	18,45	15,62	38,74
IV. Беритовые килы	1	18,45	15,62	38,74
	2	19,12	15,75	39,77
V. Сидерит-полиметаллическое месторождение кремиковци (в T₂)	2	18,38	15,62	38,60

магм. Идеи о кристаллохимическом расслоении металлов в земной коре (Kostov, 1968) дают объяснение и различного состава этих генерированных растворов, который будет находиться в зависимости от глубины их возникновения. В зависимости от продолжительности тектонических напряжений в растворы будет поступать все больше мобилизованных металлов. Вероятно и при такой трактовке, хорошо объясняющей особенности ряда рудных месторождений, и не только стратиформных, нельзя исключить участия металлов, привнесенных растворами из негенерированных магм.

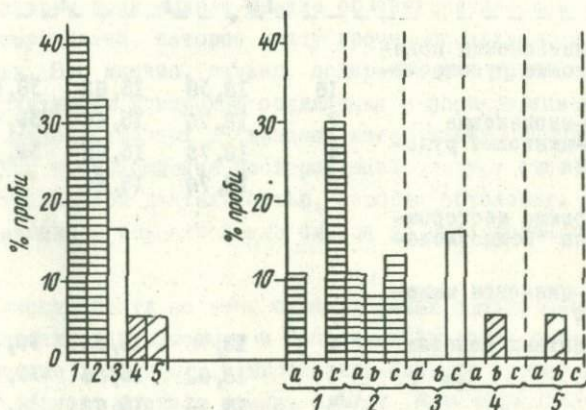


Рис. 1. Частотное распределение полученных значений отношения Rb^{206}/Rb^{204} в процентах от общего числа исследованных проб в соответствии с породами, вмещающими галениты. 1-5 - значение отношения Rb^{206}/Rb^{204} : 1 - 18,45; 2 - 18,62; 3 - 18,76; 4 - 18,83; 5 - 19,12.
а - с - вмещающие породы: а - палеозойские филлиты; -карбонатные песчаники; с - карбонатные отложения.

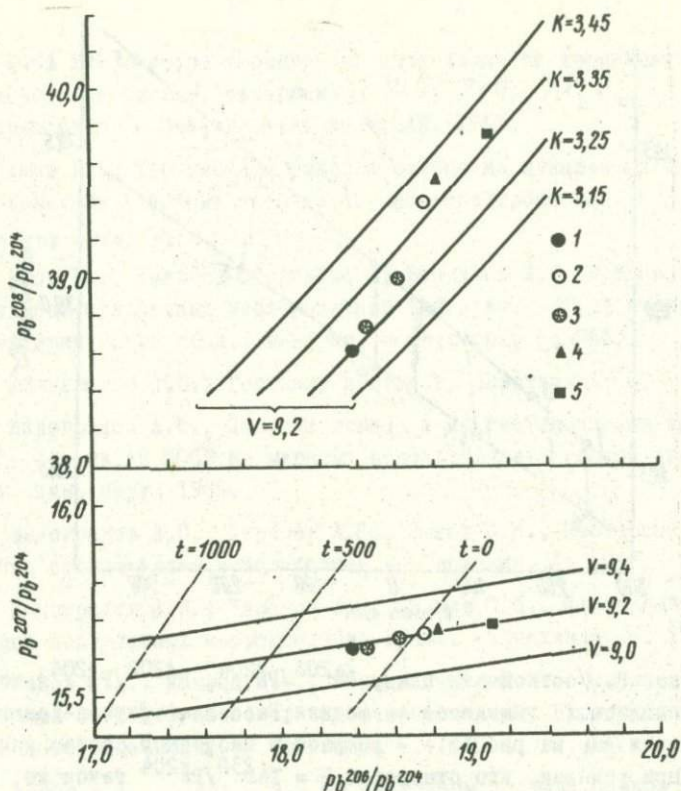


Рис. 2. Соотношение между Pb^{206}/Pb^{204} и Pb^{207}/Pb^{204} и между Pb^{206}/Pb^{204} и Pb^{208}/Pb^{204} в галенитах из месторождений типа "Седмочисленици" (2 - 5).

Сплошные линии - первичные кривые эволюции: $V = U^{238}/Pb^{204} = 9,0; 9,2$ и $9,4$; $K = Th^{232}/Pb^{204} = 3,15; 3,25; 3,35$ и $3,45$.

Пунктирные линии - геохроны $t = 0$ млн. лет, 500 млн. лет и 1000 млн. лет. Для сравнения дан изотопный состав свинца из верхнепалеозойских оруденений (1) и из олигоцен-миоценовых оруденений (2) в Болгарии.

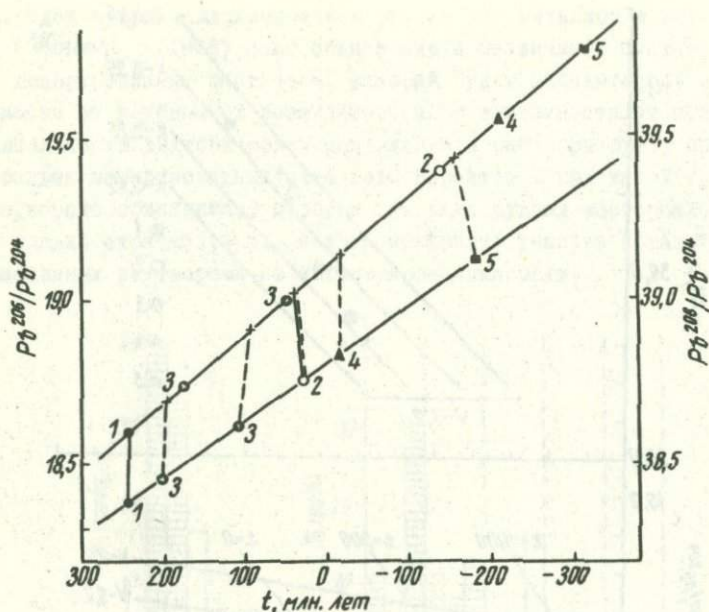


Рис. 3. Соотношение между Pb^{206}/Pb^{204} , Pb^{208}/Pb^{204} и возраст "согласных" галенитов на модели Рассела-Фаркуара-Камминга. Объяснения как на рис. I; + - возраст и изотопный состав галенитов при условии, что отношение $K = Th^{232}/Pb^{204}$ такое же, как у источников Чипровских галенитов ($K=3,25$, см. рис. 2).

Л И Т Е Р А Т У Р А

Амов Бл., Масспектрометрично изследване на термоионизацията на оловото от слоеве, съдържащи SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 и фосфорен окис. - Изв. на Физ. инст. БАН, 1965.

Амов Бл., Термоионная эмиссия свинца из накаливаемых окисей и ее применение в ионных источниках масс-спектрометров. *Geoterenpraxis*, 4, 9, 1968

Амов Бл., Минчева-Стефанова Й, Бояджиев Л., Изотопный состав свинца сульфидных месторождений Болгарии. - Труд върху геол. на България, сер. геох., минерал, и петрогр., 6, 1966.

Виноградов А.П., Геохимия изотопов. - Вестник АН СССР, 5, 1954

Виноградов А.П., Изотопы свинца и их геохимическое значение. - Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Отдел. хим. наук, 1955.

Виноградов А.П., Тарасов Л.С., Зыков С.И., Изотопный состав рудного свинца Алтая и Казахстана. - Геохимия, 1, 1957.

Виноградов А.П., Тарасов Л.С., Зыков С.И., Изотопный состав свинцов колчеданных месторождений Урала. - Геохимия, 6, 1960.

Есиков А.Д., Томсон И.Н., Константинов Р.М., Полякова О.П., Изотопный состав рудного свинца из разнотипных месторождений Восточного Забайкалья. - Геохимия, 7, 1965.

Жиров К.К., Зыков С.И., Об изотопном составе свинца некоторых месторождений Центрального Казахстана. - Геохимия, 1, 1959.

Минчева-Стефанова Й, Минералогия и произход на полиметаллическото находище Седмочисленици в Западна Стара планина. - Труд. върху геол. на България, сер. геох. и пол. изкоп., 2, 1961.

Минчева-Стефанова Й, Върху алпидските полиметални оруджавани тип "Седмочисленици" в Западна Стара планина. - Изв. Геол. инст., БАН, 10, 1962.

Минчева-Стефанова Й., Амов Бл., О возрасте и происхождении некоторых оруденений в Западной Стара-планине по данным изотопного анализа свинца. - Карп.-Балк.геол.ассоц., VII конгресс, София, Доклады, часть III, 1965.

Минчева-Стефанова Й., Амов Бл., Генетично тълкуване на вариациите в изотопния състав на оловото от полиметалните орудявания тип "Седмочисленици". - Изв. Геол. инст. БАН, 18, 1969.

Рабинович А.В., Голубчина М.Н., Муртазина Т.М., Изотопный состав свинца галенитов некоторых месторождений Средней Азии. - Геохимия, 4, 1964.

Рассел Р., Фаркуар Р., Изотопы свинца в геологии. - Изд. иностр. лит., Москва, 1962.

Тугаринов А.И., Шербакова Р.Н., Бедриков В.П., Изотопный состав свинца свинцовых рудопоявлений Приднестровья. - Геохимия, 4, 1960.

Behre Ch.H., Neyl A.V. Erzvorkommen von Typus "Mississippi-Tal" in den Vereinigten Staaten. Zeitschr. Deutsch. Geol. Gesellsch., 110, 3, 1958

Catanzaro E.J. Earth Planet. Sci., Letters, 3, 1967

Eberhardt P., Geiss J., Houtermans F.G. Isotopenverhältnisse von "gewöhnlichen" Blei und ihre Deutung. Zeitschr. für Physik, 141, 1955

Kostov I. Paragenese und Klassifikation der Minerale. Freib. Forschungsh., C 230 Mineralogie - Lagerstättenlehre, 1968

Minceva-Stefanova J. The genesis of the stratiform lead-zinc ore deposits of the "Sedmochislenitsi" type in Bulgaria. Econ. Geol., Monograph 3, 1967

Schroll E. O vprasanju abnormalne izotopne sestave svinca v svincevih in cinkovih rudiscih apneniskih Alp. Rudarsko - Metalurški zbornik, 2, Ljubljana, 1965

О ЭНДОГЕННОЙ ГЕОХИМИИ ГЕЛИЯ, АРГОНА И АЗОТА

К.К.ЖИРОВ

Геологический институт Кольского филиала АН СССР,
г. Апатиты Мурманской области, СССР

При геохронологических исследованиях по гелиевому или аргоновому методам иногда получаются значения "возраста", которые заметно или значительно превышают действительные, определенные другими способами. Присутствующие в образце гелий или аргон находятся как бы в избытке. Это выражение — "избыточные" — привилось в геохронологии. Однако, по нашему мнению, "избыточные" гелий и аргон правильнее называть "первичными". Этот термин включает в себя геохимическое понимание, аналогичное понятиям "первичные" стронций или свинец.

Появление первичных гелия или аргона в различных минералах или породах в настоящее время объясняется двумя путями. Одна часть (преобладающая) исследователей считает, что первичные гелий и аргон захватываются растущими минералами из среды минералообразования. Способность кристаллических структур захватывать инертный газ из среды роста, как некоторый принцип более двадцати лет тому назад был высказан В.Г.Хлопиным (1949) в отношении гелия. Им же была показана несостоятельность попыток объяснить появление "избыточного" гелия за счет возможных ядерных процессов. Но именно это представление оказалось живучим и в наше время возрождается в форме гипотез о возможном непостоянстве скорости радиоактивного распада или неизвестной еще схемы распада еще неизвестного трансуранового элемента (Герлинг, Морозова и др., 1968; Герлинг и Овчинникова, 1970), т.е. предполагается, что "избыточные" гелий и аргон могут образовываться *in situ*.

Кольский полуостров в геохимическом отношении представляет большой интерес, так как для многих пород (и минералов) на его территории — основных и ультраосновных, щелочных и кислых — устанавливаются первичные гелий и аргон. Территория полуострова как бы заражена первичными гелием и аргоном (Жи-

ро, Кравченко и др., 1968; Zirow, 1970).

Для пород кислого ряда (гранито-гнейсов) это выражается в появлении пород с биотитами, дающими на больших площадях завышенные возрасты - в $3,4 \cdot 10^9$ лет. Это привело к выделению специального стратиграфического подразделения - катархея, выделенного только по радиологическим данным. Параллельные определения по U-Th-Pb методу по аксессуарным монацитам и цирконам показывают, что действительный их возраст составляет только $2,7 \cdot 10^9$ лет. Наиболее отчетливо появление первичного аргона в биотитах наблюдается для одного приконтактового участка плагиомикроклиновых гранитов (Zirow, 1970).

Другой пример - пегматит плагиомикроклиновых гранитов из участка Дьявольского порога, содержащий сфен и биотит. Определение возраста по биотиту дает цифру в $3,5 \cdot 10^9$ лет. По двум монокристаллам сфена по U-Th-Pb методу возраст составляет $2,7 \cdot 10^9$ лет. Результаты определений по сфену приведены в табл. I, из которой видно, что в сфене содержатся существенные количества первичного аргона и много - гелия. Таким образом доказывается, что первичные гелий и аргон появляются в повышенных количествах в приконтактовом процессе и пегматитовом, т.е. ими обогащаются остаточные растворы.

Аналогичной способностью обладает не только сфен, но и титаномагнетит. Из табл. 2 видно, что позднемагматический титаномагнетит из массива Цага, связанный с интрузией габбро-лабрадоритов, возраст которой не может быть больше $2,7 \cdot 10^9$ лет, содержит заметные количества первичного аргона. Надо думать, что определение урана покажет, что и преобладающая часть гелия также является первичной.

Но особенно отчетливо заражение первичными гелием и аргонном проявляется для пород Мончегорского плутона, с которым связано Cu-Ni оруденение; для пород плутона уже давно известно, что для них по K-Ar методу иногда получаются очень большие цифры возраста. Если оруденение представляет одну из заключительных стадий дифференциации магмы, из которой образовались зараженные первичными гелием и аргонном породы, - логично предположить, что в конечных дифференциатах, т.е. рудных флюидах, гелий и аргон должны не только содержаться, но могут относительно концентрироваться. Имея это в виду, для ря-

да образцов сульфидных $Cu-Ni$ руд были проведены определения содержания гелия и аргона, а также калия, а в некоторых случаях - полуколичественные урана. Гелий и аргон определялись обычным объемным методом, калий - пламеннофотометрическим, уран - люминесцентным после его выделения на ионообменных смолах. Полученные результаты сведены в таблице 2. Из них можно сделать следующие выводы:

- 1) В образцах руд, связанных с Мончегорским плутоном, присутствуют как гелий, так и аргон;
- 2) содержание их колеблется в пределах одного-полутора порядков;
- 3) отношение He/Ar относительно постоянно-колеблется в пределах 0,6-4, 1;
- 4) "возраст" вычисленный по Ar^{40}/K^{40} нередко больше $10.000.10^6$ лет, т.е. подавляющая часть присутствующего в сульфидах Ar^{40} является первичным, как и гелия;
- 5) для руд, возможно метаморфогенных - Печенги, Аллареченского и "Востока" - характерны более низкие содержания He и Ar , т.е. они формировались, видимо, при более низких парциальных давлениях гелия и аргона. Интересно, что He и Ar присутствуют и в рудах других месторождений - Брокен-Хилл и Садбери. Для последнего наши данные по пирротину практически совпадают с определениями Херлей и Гудмене (1943), почти тридцать лет тому назад установивших впервые присутствие гелия в сульфидах Садбери. Можно предполагать, что и для пород Садбери имеет место заражение первичными гелием и аргоном.

Важно, что для молодого (мелового по возрасту) $Cu-Ni$ месторождения Талнаха также устанавливается присутствие гелия и аргона (по аргонограмме), хотя и в меньших количествах.

О присутствии гелия и аргона в рудных флюидах, связанных со становлением Мончегорского плутона, говорят и другие факты.

В рудном пегматите Ниттис II в сульфидной массе присутствуют более ранние закрепленники плагиоклаза (табл.3). Содержание первичного аргона в плагиоклазе примерно в 50 раз больше, чем в сульфидах. Для сульфидной жилы 4А (участок Сопча) соотношения несколько другие: в пирротине встречаются включения

антофилита, развивающегося по ранее выделившемуся бронзиту, сохранившегося в количестве около 10%. Содержание аргона в антофилите в два раза меньше, чем во вмещающем пирротине, гелия — примерно в 7 раз. Очевидно, что источниками гелия и аргона в обоих случаях являются рудные флюиды, т.е. их дегазация. Благодаря разнице в содержаниях калия различия в вычисленных "возрастах" для явно геологически одновозрастных объектов очень велики, хотя они никакого реального значения не имеют.

Более наглядно участие гелия и аргона в дегазации рудного флюида демонстрируется следующими данными: на флангах некоторых жил или вокруг более мелких оперяющих трещин, но без сульфидного выполения (например около жилы № 50 Нитис), образуются зоны изменения во вмещающих перидотитах. Зоны изменения маломощные по несколько сантиметров, представлены полностью серпентинизированным и карбонатизированным перидотитом. В них сохраняются более темные реликты менее измененного перидотита. Содержания гелия и аргона (табл.3, ан. №№ 5, 6 и 7) в измененной породе резко возрастает по сравнению с неизменной и менее измененной. Следовательно, дегазация рудного флюида происходит за счет выноса CO_2 и H_2O в сопровождении гелия и аргона, которыми обогащается измененная порода при ее серпентинизации и карбонатизации.

Участие гелия и аргона при аутометаморфизме, но не в связи с дегазацией рудного флюида вытекает из данных табл.4. Из керна скважины на участке Сопча были подобраны образцы в различной степени серпентинизированного перидотита. Различная степень изменения (в том числе карбонатизация) подтверждается микроскопическим изучением и данными анализа на содержание CO_2 и H_2O . Очевидна зависимость содержаний гелия и аргона от содержаний CO_2 и H_2O . Зависимость вычисленного по К-Ач "возраста" несколько более сложная, т.к. связана еще с содержанием калия, которое изменяется незакономерно.

Зависимость содержания аргона от суммы содержаний $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^-$ является практически линейной. Для гелия с нарастанием процесса изменения (увеличение содержания $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) его роль резко повышается.

Пока неизвестно, является ли это общей или локаль-

ной особенностью, но очевидно, что породы, затронутые автометаморфизмом, могут содержать завышенные количества как гелия, так и аргона. Это необходимо учитывать при геохронологических исследованиях. Для Мончегорского плутона автометаморфические процессы вообще менее характерны (Козлов, Юдин и др., 1967), видимо потому, что количество H_2O или ее паров было относительно меньше. Значит, эффект разоблавления одного и того же количества гелия или аргона тоже был относительно меньше. Следовательно, парциальное давление гелия и аргона в остаточных растворах или флюидах должно было быть относительно больше. Этим может быть объяснено такое необычное явление, при котором изменение пород сопровождается привнесом, а не выносом гелия и аргона. Экстраполяция прямой аргона на графике до пересечения с осью ординат должна дать отрезок, по величине равный количеству первоначально растворенного в исходной магме аргона и образовавшегося за геологическое время существования плутона. Оно составит, если такая экстраполяция законна, около $72 \cdot 10^{-9}$ г/г, что отвечает возрасту порядка $3,7 \cdot 10^9$ лет, т.е. все же большему, чем наиболее вероятный действительный ($2,9 \cdot 10^9$ лет по свинцово-изохронному методу - цифра Э.В.Соботовича (1970)). Следовательно, в исходной для данных пород магме вероятно присутствие первоначально растворенного аргона (а также гелия).

Если в нескольких докембрийского возраста месторождениях и в одном молодом - мезозойском - в сульфидных установлениях гелий и аргон, то естественно возникает вопрос о гелии и аргоны в месторождениях других типов и, в общем, более молодого возраста. С целью частичного ответа на этот вопрос были проанализированы образцы сульфидных руд из колчеданных месторождений Урала, Казахстана и Кавказа. Результаты приведены в табл. 5. В ней данных по аргону нет, так как во всех проверенных с помощью аргонотрамм пробах он практически не устанавливается, либо его очень мало. В этом типе и этого возраста месторождениях аргона практически нет.

Из результатов таблицы 5 пока могут быть сделаны следующие общие выводы: 1) во всех случаях имеет место резкое преобладание гелия над аргонем; 2) для одного и того же место-

рождения от образца к образцу содержание гелия может резко меняться (более чем в 10 раз); 3) в магнетите по сравнительно с вмещающими сульфидами гелий может концентрироваться в несколько десятков раз. Хотя мы сейчас не располагаем данными по содержанию урана, однако ряд косвенных соображений заставляет думать, что оно очень невелико и подавляющая часть установленного гелия является первичной, а не образовавшейся *in situ* за счет урана.

Сейчас мы не можем решить, насколько "гелиевый" характер опробованных месторождений присущ колчеданным месторождениям вообще, среди которых есть относящиеся и к докембрийскому возрасту. Ответ на этот вопрос — дело недалекого будущего.

Последние новые данные. Мы исходим из представления, что источниками гелия и аргона являются, в основном, два процесса: 1) дегазация мантийного вещества и 2) дегазация более древних пород на глубине, т.е. процессы метаморфизма и ультраметаморфизма. Эти процессы, согласно А.П.Виноградову (1964, 1967), должны сопровождаться выделением азота, вероятнее всего преимущественно в виде хлористого аммония. В таком случае можно ожидать, что эндогенная газовая "атмосфера" должна содержать и азот, присутствие которого следует ожидать в сульфидах. Отметим, что во всех исследованиях по геохимии азота сульфиды были обойдены. Для констанции азота мы прибегли к качественному методу получения азотограмм. При этом при постепенном нагревании пробы сульфида, выделяющиеся газы проходят селективную очистку над металлическим цезием (по предложению Э.В.Кравченко и Г.И.Ронгенена, разработавших схему и конструкцию соответствующей установки) и затем поступают в масс-спектрометр. В прибор попадают только инертные газы и азот, интенсивность тока от которого по массе N^{14} записывается на самописце.

Этим способом было установлено присутствие азота во всех опробованных сульфидах. Интерпретировать эти данные сейчас мы не можем, это вопрос будущей работы. Интересно, что наибольшие интенсивности по N^{14} , т.е. наибольшее содержание (?) азота, получены для ширпа из алмазосной трубки Айхал (Якутия). Следовательно, в спутни-

ке алмазов, среди которых часто встречаются азотистые, азот тоже есть. Это дополнительный штрих к вопросу об условиях алмазообразования.

Азот констатируется и в сульфидах сурьмяно-ртутных месторождений. Видимо не будет ошибкой утверждение, что азот является, в виде тех или иных соединений, постоянным компонентом эндогенной газовой атмосферы или рудных флюидов при всех эндогенных сульфидных рудообразующих процессах.

Употребляя новое выражение—эндогенная газовая атмосфера — мы этим хотели подчеркнуть существенное, с нашей точки зрения, значение новых установленных фактов. Они свидетельствуют о содержании гелия, аргона и азота в рудных растворах в постоянных количествах, а как следствие — переменные содержания гелия, аргона и азота (пока в неизвестной форме) в сульфидах. Весьма вероятно нахождение и неона. Задача дальнейшей работы является изучение распределения содержаний гелия, аргона и азота для различных месторождений и в пределах отдельных месторождений и их изотопного состава. Вероятно это позволит выяснить происхождение газовых компонентов и уточнить физико-химические условия образования месторождений, сульфидного рудного процесса и его отдельных типов.

В предлагаемой работе принимали участие: Э.В.Кравченко, М.П.Кравченко, М.М.Фугзан, Г.И.Рюнгенен — от имени которых делается настоящее сообщение.

Автор выражает свою глубокую благодарность руководителю работы академику А.П.Виноградову, содействие которого сделало возможным ее выполнение.

Таблица I
 Результаты анализа сфена и титаномагнетита

Место взятия, Образец	K %	Ar ⁴⁰		He		Т вы- числ. по Ar ⁴⁰ /K ⁴⁰ x10 ⁶ лет
		10 ⁻⁹ г/г	нмм ³ /г	10 ⁻⁹ г/г	нмм ³ /г	
I	2	3	4	5	6	7
Сфен, пегматит, Д. Порог	0,07 ₄	110	0,06	2180	12,2	4700
Титаномагнетит, Цагинское м-ние	0,01 ₉	58	0,03	4,88	0,03	5980

Таблица 3
 Результаты анализа разных образцов Мончегор-
 ского плутона

1. Плаггиоклаз, рудный пегматит, Ниттис П	0,70	2207	1,28	-	-	6350
2. Пентландит + пир- ротин, пегматит	≤ 0,01	37	0,02 ₁	8	0,04 ₅	6300
3. Антофиллит, ж. 4А (Сопча)	0,03 ₅	250	0,14	21	0,12	7360
4. Пирротин, ж. 4А	≤ 0,01	500	0,28	148	0,83	10000
5. Перидотит вблизи ж. 50, Ниттис	0,10	47,6	0,02 ₆	5,5	0,03	3035
6. Перидотит менее изменен, Ниттис						
Фр. -2, 0+0, 25 мм	0,04 ₈	86,3	0,04 ₈	19,8	0,11	5060
Фр. -0, 5+0, 25 мм	"-	89 ₄	0,05	21,6	0,12	5115
7. Перидотит изме- ненный фр. < 2, 0мм	0,03 ₂	145,9	0,08	31,2	0,175	6700

Таблица 2

Результаты анализов сульфидов Кольского полуострова
и др.

	К %	И 10^{-6} %	Ag ⁴⁰		He		He/Ag	Т вычисл. по Ag ⁴⁰ /К ⁴⁰ 10^6 лет
			10^{-9} г/г	нмм ³ /г	10^{-9} г/г	нмм ³ /г		
<u>Монча</u>								
1. Ж. №4, Сопча; пре- имущ. пент- ландит	≤0,01	15	350	0,19 ₆	80	0,45	2,3	≥11000
2. Жильн. руды, Нитис (I); преим. пентл. присут. хальк.+пирр.	≤0,01		48	0,02 ₇	11	0,06 ₂	2,3	≥6800
3. Рудн. пегматит, (Нитис II), преимущ. пентл.+ пирротин	≤0,01		37	0,02 ₁	8	0,04 ₅	2,1	≥6300
4. MgI+хальк. коп.	≤0,01	20	146	0,08 ₂	60	0,34	4,1	≥9000
5. Жила, Нитис (III)	≤0,01	7	235	0,13	12	0,07	0,6	≥9700
<u>Другие м-ния Кольского полуострова</u>								
6. Сульф. руды из м-ний						~0,003- -0,006	}	не вычисл.
7. Печенги и 2 обр. -	0,01							
8. Адлареченского				На пределе чувств. объем. метода ~2-9				
9. "Восток"-пентл.-пиррот, руда	0,01		26	0,014	6,2	0,035	2,5	≥5700

 I | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9

Прочие м-ния

10. Брокен-Хилл, №154 галенит + др.сульф.	0,06	60	80	0,045	4,3	0,024	0,5	4500
11. То же № 146		12	66	0,037	6,0	0,034	0,9	74000
12. Пирротин, Галнах < 0,01	5	-	-	5,9	0,033	-		
13. Пирротин, Садбри < 0,01		39	0,022	3,7	0,021	1,0	≥ 6400	

 Примечание: При вычислении возраста использованы следующие константы: $\lambda_k = 0,584 \cdot 10^{-10}$ год⁻¹, $\lambda_e = 4,72 \cdot 10^{-10}$ год⁻¹, $K^{40}/K = 0,0122$ вес.%.
 Определения урана выполнены Л.А.Обуховой и Г.И.Шестаковым, определения калия - Н.А.Ульяненко.

Таблица 4.

Результаты анализа перидотита различной степени изменения

I	2	3	4	5	6	7
1. Перидотит 9-7/434, Сопча	0,09	85,1	0,048	10,6	0,06	3895
2. Перид. слабо изм. 7-9/431, Сопча	0,069	142,2	0,079	18,3	0,103	5270
3. Перид. изменен 7-9/431, 7, Сопча	0,042	185	0,106	26,9	0,15	6630
4. Перид. сильно измен., 9-7/432, Сопча	0,087	213	0,119	134,5	0,75	5570

Примечание: При вычислении возраста по К-Аг использованы константы $\lambda_k = 0,584 \cdot 10^{-10}$ лет⁻¹, $\lambda_e = 4,72 \cdot 10^{-10}$ лет⁻¹, $K^{40}/K = 0,0122$ вес.%.
 Анализы табл. 1 и 4, а также анализы № 5, 6 и 7 табл. 3 на Не и Аг выполнены Н.Ф.Борисенко, на К - Н.А. Ульяненко

Таблица 5

Результаты анализов на Не сульфидных руд колчеданных месторождений

№№ пп	Месторождение	Не		№№ пп	Месторождение	Не	
		10 ⁻⁹ г/г	НММ ⁵ /г			10 ⁻⁹ г/г	НММ ³ /г
<u>Урал</u>							
1.	Пышма сульфд. руда	5,7	0,03	13.	Учалы	5,2	0,03
2.	Пышма магнетит*	277	1,54	14.	Карпушинское	17,4	0,10
3.	Джусиновское, с.р.	12,8	0,07	15-19	Кабан Ш, XIX-Парт. съезд, Ивановское, Левиха, Юлалы	2	0,01
4.	Блява с.р.	17,8	0,10				
5.	Гайское № 355*	97,0	0,54				
6.	"- Г-38I-B*	7,0	0,04		<u>С.Кавказ</u>		
7.	То же, более мелкая фр.	5,2	0,03	20.	Уруп Г-14*	11,0	0,06
8.	То же Г-38I-A	2,8	0,016	21.	Худео	4,3	0,02
9.	Д.Кузнечиха	9,3	0,05		<u>Армения</u>		
10.	Карабаш Во-рошил.	11,6	0,065	22.	Шелмуг	1,8	0,01
				23.	Ахтала*		0,02
11.	То же, более мелкая фр.*	13,6	0,08	24.	Алаверды		0,01
					<u>Казахстан</u>		
12.	Ямэн-Коон	4,6	0,03	25.	50 лет Октяб-ря	1,4	0,01
				26.	Приорское	3,0	0,02

* Среднее из двух определений

Л И Т Е Р А Т У Р А

- ВИНОГРАДОВ А.П. Газовый режим Земли. 1964. В сборнике "Химия земной коры", т. II, отв. ред. А.П.Виноградов. Изд-во "Наука", М., 5-21
- ВИНОГРАДОВ А.П. 1967. Введение в геохимию океана. Изд-во "Наука", М., стр. 213.
- ГЕРЛИНГ Э.К., МОРОЗОВА И.М., СПРИНЦОН 1968. О природе избыточного аргона в некоторых минералах. В сборнике "Проблемы геохимии и космологии". Изд-во "Наука", М., 76-81.
- ГЕРЛИНГ Э.К., ОВЧИННИКОВА Г.В. 1970. К вопросу о постоянстве скорости радиоактивного распада. Геохимия, № 8, 891-902
- ЖИРОВ К.К., КРАВЧЕНКО М.П., ПЛАТОНЕНКОВ А.Г., ВОЛКОВА Л.А. 1968. Избыточный аргон в биотите. Геохимия, № 7, 866-869.
- КОЗЛОВ Е.К., ЮЛИН Б.А., ДОКУЧАЕВА В.С., 1967. Основной и ультраосновные комплексы Монче-Волчьих-Лосевых тундр. Изд-во "Наука", Л., стр. 166.
- СОБОТОВИЧ Э.В., 1970. Изотопы свинца в геохимии и космохимии. Изд-во "Атомиздат", М., стр. 349
- ХЛОПИН В.Г., 1949. К вопросу об определении абсолютного геологического возраста по гелиевому методу на нерадиоактивных минералах с плотной кристаллической упаковкой. Докл. АН СССР, 69, № 6, 825-828
- HURLEY P.C., GOOMAN C., 1943. Helium age measurement. I. Preliminary magnetit index. Bull. Geol. Soc. Am., 54, 305-324
- ZIROV K.K., 1970. Zur Geochemie des Argons bei Hypogenen Processen. Isotopes Titles, Sonderheft. I Vortrage der Section Geologie. Leipzig, 117-132

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ РАССЛОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ЗЕМНОЙ КОРЕ И ГЕНЕЗИС ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

ИВАН КОСТОВ

Софийский Университет, Болгария

Несмотря на обилие данных по распределению месторождений полезных ископаемых в земной коре, проблема первоисточников рудообразующих элементов продолжает оставаться предметом дискуссий. Для разрешения поставленной проблемы нужно иметь в виду: 1) - распределение химических элементов в различных типах пород, 2) - приуроченность соответствующих месторождений к тектоническим зонам и магматическим породам различного химизма, 3) - развитие земной коры как единое целое по данным региональной геологии и абсолютной геохронологии.

По данным А.П.Виноградова (1962) ультраосновные породы содержат максимальные количества металлов группы платины, хрома, железа, никеля, кобальта, магния и частично марганца; основные породы содержат перечисленные элементы в пониженных или примерно одинаковых количествах (марганец в максимальных), а также максимальные содержания ванадия, титана, меди, цинка, молибдена, фосфора, скандия, кальция, частично стронция, серебра, олова, кадмия, мышьяка; кислые породы также как осадочные (преимущественно глины и сланцы) содержат всех остальных элементов в относительно наибольших количествах, причем максимальные количества ртути, кадмия, серебра, молибдена, цезия, алюминия, теллура, селена, серы, стронция и бора отмечаются для осадочных пород. Среднее содержание золота в различных типах пород примерно одинаково, но с тенденцией преимущественно накапливаться в кислых породах. Этому распределению элементов в главных типах пород соответствует целесообразная терминология В.И.Смирнова (1967): базальтофильные и гранитофильные элементы, причем в соответствии с их генетическим значением пер-

вые принимаются как ювенильные, связанные с геосинклинальным развитием земной коры, вторые как ассимиляционные - связанные с последующими орогеническими процессами; телетермальные или фильтрационные - элементы подобные свинцу и цинку, мигрирующие значительно под действием циркулирующих вадозных растворов.

Если иметь в виду средние содержания химических элементов в различных типах пород, их распределение в земной коре будет связано с гранитным и лежащим над ним осадочным слоем, с одной стороны, а с другой с базальтовым слоем и верхней мантией. Сравнение относительных содержаний различных элементов в этих слоях выявляет их подчеркнутую скудность в верхней мантии и их постепенное увеличение в двух оболочках земной коры. Очевидно, что с дифференциацией земной коры происходила и дифференциация химических элементов в соответствии с их кристаллохимическими особенностями - элементы с электронными конфигурациями, благоприятствующими октаэдрической и частично тетраэдрической координации, преобладают преимущественно в глубоких уровнях земной коры и в верхней мантии, тогда как элементы с конфигурациями более удобными для больших или меньших координационных чисел или с координационными числами 4 и 6, но с симметрией, отличной от тетраэдрической и октаэдрической, преимущественно сконцентрированы в высоких уровнях земной коры (Костов, 1968). Эта тенденция особенно хорошо подчеркивается алюминием, который при давлении большем 20 кбар, склонен давать почти исключительно октаэдрическую координацию. Переход меньшего иона кремния от тетраэдрической в октаэдрическую координацию осуществляется, как известно, при значительно более высоких давлениях. Из сульфофильных элементов в этом отношении характерна медь, которая в тетраэдрической координации существует при глубинных условиях, а в двойной линейной, тройной планарной и четверной квадратной координации - при экзогенных и близповерхностных условиях. Также характерные для высоких уровней земной

коры ртуть, серебро, склонны к образованию групп с двумя атомами серы, в то время как свинец, висмут и таллий выступают преимущественно в тройной координации по отношению к сере (Белов, Победимская, 1966). Аналогичные примеры можно привести и для других элементов.

Опираясь на кристаллохимические особенности элементов и их распределение в различных частях земной коры можно предположить соответствующее расслоение в вертикальном направлении. С переходом из глубоких уровней земной коры к более поверхностным, в связи с большей подвижностью последних, состав соответствующих слоев принимает более разнородный характер и в горизонтальном направлении, что обуславливает геофации с более контрастно различающимися комплексами элементов. Принятие кристаллохимической дифференциации элементов в земной коре позволяет объяснить относительное однообразие в развитии эндогенных месторождений и их связь со сходными в химическом отношении типами магматических пород: мобилизация элементов фактически реализуется при тектонических напряжениях, создающих температурные градиенты на различных уровнях земной коры (рис. 1). При такой мобилизации происходит локальная дифференциация элементов в соответствии с их преобладающим сродством к сере и родственных ей элементов или к кислороду, которая приводит к генерированию с одной стороны рудообразующихся растворов с преобладающей концентрацией сульфобильных элементов, а с другой к магматическим расплавам и постмагматическим пегматитовым флюидам (рис. 2). Таким образом, комплекс типогенных элементов может служить указанием относительной глубины их мобилизации.

Мобилизация химических элементов в земной коре и в верхней мантии имеет чисто циклический характер, что связано с первоначальной мобилизацией элементов из верхней мантии или базальтового слоя (при геосинклинальном развитии), а в последующем из гранитного и осадочного слоев (при развитии орогенеза). Посторогеническая мобилизация, как правило, незначительна и связана с внедрением

основных магм по глубоким, но ограниченным нарушениям в земной коре. Отсюда связь магматизм - гидротермальное рудообразование не следует понимать всегда в генетическом смысле. Поэтому следовало бы рассматривать сульфидообразующие растворы скорее как экзомагматические мобилизационные продукты в отличие от пегматитов, которые являются продуктами постмагматических процессов в строгом смысле слова. В таком смысле А. Маухер (1965) рассматривает древнепалеозойские мышьяк-вольфрам-ртутные месторождения в связи с линеаментами, не связанными с циклом орогенеза.

Аргументом в пользу кристаллохимической дифференциации элементов в земной коре служит повсеместно установленная, повторяющаяся зональность - латеральная и темпоральная в распределении типогенных металлов и соответствующих месторождениях. Это хорошо выявляется и в региональном распределении металлов в Тихоокеанской области, где ультраосновные хромитоносные полосы фиксируют самую глубокую мобилизацию, за которой следуют вглубь континентальной части, - медные, золото-серебряные, свинцово-цинковые и оловянно-вольфрамовые (молибденовые) минерализации, причем последние получены при мобилизации гранитного слоя. Сочетание железорудных месторождений с золоторудным (с танталом и марганцем) в докембрийских платформенных областях западной Австралии, Бразилии и Северной Америки можно также рассматривать как результат мобилизации элементов из различных уровней земной коры или же как совсем раннюю слабодифференцированную ассоциацию гранитофильных и базальтофильных элементов. Повторяющиеся парагенезисы различного геологического возраста, часто находящиеся в земной коре, следует толковать либо как результат регенерации, либо как мобилизацию на одном и том же уровне с последовательным отделением порций при соответствующих тектонических процессах. В таких случаях можно ожидать постепенное обогащение более поздних мобилизаций, как было показано Г. Тишендорфом (1969)

для олова и лития на примере нижнепермских интрузий Рудных гор.

Латеральная и темпоральная зональность хорошо проявлена и в распределении мезо-каинозойских месторождений на Балканском полуострове и в Малой Азии (Костов, 1965). В последнем регионе зональность симметрична: марганцево-медные и хромитовые месторождения - наиболее старые и отдаленные (периферические) с металлами, берущимися, очевидно, из глубоких частей земной коры и из верхней мантии, а свинцово-цинковые и золото-ртутно-сурьмяные (самые молодые в центральной части), мобилизованным из сиалических участков Центрально-Анатолийского массива. На Балканском полуострове зональность асимметрична с тенденцией к "торзионной" миграции магматизма. Преимущественно юрский офиолитовый магматизм с хромитовой минерализацией развивается первоначально с его западной части, а последующие верхнемеловые андезито-базальты и третичные риолито-дациты соответственно с медно-молибденовыми и марганцевыми, а также свинцово-цинковыми и золото-серебряно-ртутными (таллиевыми) месторождениями развиваются в его восточной части. Наиболее поздние плиоценовые базальты почти полностью стерильны. Изменение в химизме соответствующих магматических пород и приуроченные к ним металлические мобилизаты показано на рис. 3, в виде обобщенного примера цикла мобилизации, темпорально-обособленного, показывая одновременно направленность дифференциации элементов в земной коре во время ее развития. Аналогичная направленность отмечается В.И.Смирновым (1959) для эндогенных рудных месторождений Советского Союза.

Учитывая данные Н.П.Семсненко (1970) о постепенном разрастании протоплатформенных областей, имеющих возраст свыше 3000 миллионов лет, можно представить себе образование земной коры как результат самой ранней кристаллохимической дифференциации, учитывая, во-первых, ограниченную смесимость между силикатными расплавами различного состава, а во-вторых, несмесимость сульфидных и силикатных расплавов. Образование эмбриональ-

ной земной коры можно сравнить с получением кальциево-щелочных магм из высокоалюминиевой базальтовой магмы путем гидратации и фракционирования при сравнительно высоком парциальном давлении кислорода в областях орогенеза (М. Дж. О'Хара, 1968). Образование земной коры за счет процессов вулканизма предложено Дж. П. А. Уокером (1971), который учитывает значение вулканических пород в формировании современного океанического дна. Протоплатформенные области фиксируют, очевидно, места первых этапов кристаллохимической дифференциации земной коры.

Для распределения химических элементов в земной коре кроме воды, первостепенное значение имеют также CO_2 , сера, селен, теллур, мышьяк, бор, фтор и другие элементы, количество которых в верхних отделах земной коры значительно более высокое, откуда вытекает и их более отчетливая роль при соответствующей мобилизации. Хотя и нет необходимости отрицать роль ювенильной серы в образовании соответствующих сульфидных месторождений (Петрашек, 1968, 1969), значительное количество серы в форме осадочных залежей (ангидрит, гипс, самородная сера) играет очевидно существенную роль для месторождений, образованных при мобилизации верхних отделов земной коры. Связь указанных серных залежей и залежей галита с сульфидными месторождениями подчеркивалась неоднократно и имеет не только пространственный, но и генетический смысл (Дейвидсон, 1966). Уже почти всеми принимается, что наиболее вероятный механизм образования Миссисипских месторождений - мобилизация цинка, свинца и бария хлоридными рассолами под воздействием глубоко лежащего магматического источника (Хейл, 1969). Вероятно роль мобилизаторов играют также и органогенные продукты (нефтяные и угольные залежи), которые имеют существенное значение не только как восстановительный экран, но и для перераспределения металлов. Согласно Р. Кранцу (1967) такую роль могут иметь амины, аминокислоты и нуклеиновые кислоты, участием которых в гидротермальных растворах не следует пренебрегать.

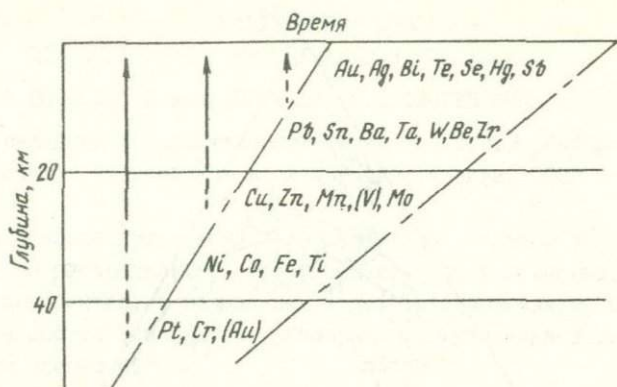


Рис. 1. Распределение типогенных элементов в земной коре и главные мобилизационные уровни.

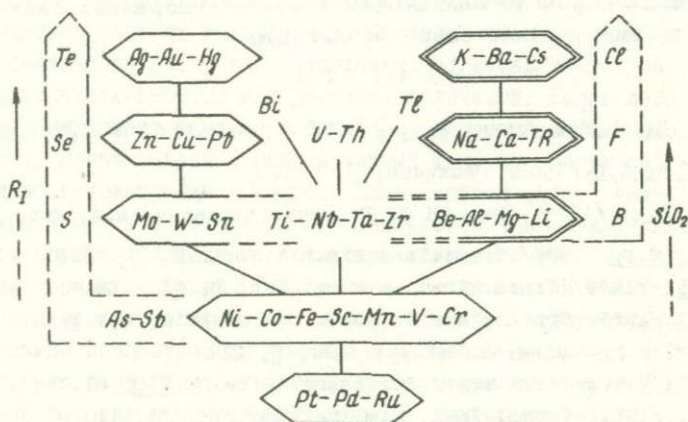


Рис. 2. Дифференциация сульфофильных и оксифильных парагенезисов элементов при мобилизации.

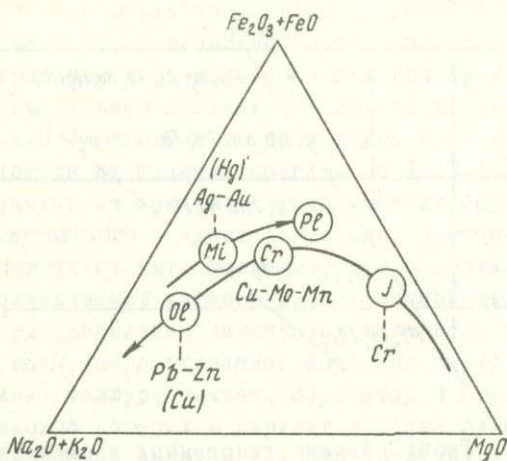


Рис. 3. Ход дифференциации мезо-кайнозойских магматических пород на Балканском п-ве и темпорально связанные с ними металлические мобилизаты.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов, Н.В., Победимская, Е.А. /1966/ Минерал. сб. № 20/3/, 326.
- Биноградов, А.П. /1962/ Геохимия, 2, 555.
- Смирнов, В.И. /1959/ Изв. АН СССР, серия геологическая, № 4, 3.
- Davidson, C.F. /1966/ Trans. Inst. Min. Met. Sect. B, 75, 216.
- Heyl, A.V. /1969/ Trans. Inst. Min. Met. Sect. B, 78, 148.
- Kostov, I. /1965/ Travaux sur la geol. de Bulgarie, ser. geoch. mineral. et petrogr., 5, 21.
- Kostov, I. /1968/ Freiburger Forschungshefte, C 230, 81.
- Kranz, R. /1967/ Trans. Inst. Min. Met. Sect. B, 76, 11.
- Maucher, A. /1965/ Freiburger Forschungshefte, C 186, 173.
- O'Hara, M.J. /1968/ Earth-Sci. Rev., 4, 69.
- Petrasccheck, E. /1968/ Anzeiger d. math.-naturw. Klasse d. Österreich. Akad. d. Wissensch., No 5, 1.
- Petrasccheck, E. /1969/ Economic Geology, 64, No 5, 576.
- Semenenko, N.P. /1970/ Eclogae geol. helv. 63(1), 301.
- Smirnow, V.I. /1967/ Trans. Inst. Min. Met., Sect. B, 76, 14.
- Tischendorf, G. /1969/ Zt. angew. Geol. 15(7), 331.
- Walker, G.P.L. /1971/ J. Geol. Soc. London, 127(1), 99.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ И ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГАЗОВЫХ
КОМПОНЕНТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ

В.Ф.ВОЛЫНЕЦ, И.К.ЗАДОРЖНЫЙ, К.П.ФЛОРЕНСКИЙ

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского,
Институт космических исследований, Москва, СССР

За последнее время накоплено достаточно большое количество данных по распределению микрокомпонентов, и в частности, газовых компонентов, в термальных водах, что позволяет, хотя бы в плане постановки задачи, разобрать их поведение в гидротермальном процессе.

Наиболее интересным оказалось поведение азота, о геохимии которого до самого последнего времени почти ничего не было известно. Проведенное нами совместно с Т.М.Суцевской (1972) исследование показало, что химически связанный азот находится во включениях гидротермальных минералов, главным образом кварце, в неожиданно больших количествах. Средняя концентрация химически связанного азота в исследованных образцах кварца составляет приблизительно 0,5 г/л раствора включений. Более высокую концентрацию имеет аммоний в растворе включений в флюорите — до 3 г/л. Причем кварц и сингенетичный флюорит могут различаться по концентрации в 10 раз. Намечающаяся связь химически связанного азота с металлами прослеживается и на сульфидах. Однако, первые полученные результаты говорят о том, что здесь картина гораздо сложнее. Так, содержания химически связанного азота в киновари из изученных месторождений соответствует, как правило концентрациям аммония в растворе включений в кварце. Однако, уже в сфалерите концентрация аммония достигает 4 г/л. Особенно высокие концентрации аммония, достигающие 12 г/л, содержатся в таких сульфидах как аурипигмент, реальгар, антимонит и висмутин. Другими словами; наибольшую связь имеет азот с мышьяком, сурьмой и висмутом, т.е. с элементами подгруппы азота. Интересно отметить, что изученные пары антимонит—киноварь для трех месторождений показали одинаковую картину. Растворы включений в антимонитах содержали примерно на два порядка больше аммония, чем киноварь.

Таким образом, термин микрокомпонент по отношению к азоту может быть применен, по-видимому, только условно, тем более если учесть, например, что в антимоните из месторождения Джижикрут содержание аммония в 5 раз больше калия и в 2,5 раза больше натрия, т.е. аммоний является в данном случае основным щелочным катионом.

Нахождение во включениях азота в разных формах в свою очередь требует ответа на вопрос: какие формы азота являются устойчивыми при повышенных температурах и давлениях, характерных для гидротермального процесса. Поэтому нами были проведены термодинамические расчеты равновесных концентраций аммиака, молекулярного азота, водорода и воды (Вольнец, 1972). Так как кроме аммонийного и молекулярного азота в природе встречаются и нитриды, то были составлены уравнения, включающие все три перечисленные ранее формы азота (рис. 1). Однако, расчеты показали, что для устойчивости нитридов Si , Al , Fe и Mg требуются парциальные давления молекулярного азота в 10^9 атм и выше, что не может быть реализовано в земных условиях. И только нитрид железа может быть устойчив в этих условиях. Последнее хорошо согласуется с фактом обнаружения силвестрита в лавах Везувия. Поэтому из расчета было исключено уравнение с нитридами и заменено уравнением материального баланса. Парциальное давление кислорода задавалось в скрытом виде системой $Fe-FeO$, или $FeO - Fe_2O_3$.

На рис. 2 представлены поля устойчивости для аммиака, молекулярного азота, водорода и воды. Можно видеть, что равновесная доля аммиака становится заметной уже начиная с температуры $500^\circ K$ и ниже. Наложение давления на эту систему (пунктирная линия) не вносит принципиальных изменений, только несколько увеличивает поле устойчивости аммиака. Видно также, что в исследованном температурном диапазоне и вторая форма азота — молекулярная — имеет большое поле устойчивости. Это находится в хорошем соответствии с данными Боргелл (1963) по содержанию молекулярного азота в кварце из гранитов. Газ выделялся из минералов при их вакуумном истирании. Пересчет этих данных на раствор включений показывает, что концентрация молекулярного азота может достигать десятков г/л.

Обычно, чтобы определить генезис молекулярного азота, прибегают к отношениям Ar/N_2 и He/N_2 . Поэтому нами помимо химического анализа газов, выделяющихся из термальных вод, на гелий и тяжелые инертные газы, были определены изотопные составы аргона, криптона, ксенона и азота, как молекулярного, так и химически связанного.

На рис. 3 представлен химический состав изученных нами вулканических газов, выраженный в отношениях $Ar/N_2, He/N_2$ и He/Ar . Здесь же нанесены отношения этих газов для атмосферного воздуха - пунктирная линия, для воздуха, растворенного в водах источников - сплошная линия, для углеводородных газов земной коры (среднее из 150 анализов) - двойная сплошная линия. Хорошо видно, что гистограмма отношений укладывается в границы: атмосфера - растворенный воздух и не имеет ничего общего с углеводородными газами земной коры. Можно было бы предположить, что мы просто измеряем воздух, попавший в термальные источники, если бы не гистограмма отношений Kr/Xe , Ar/Kr и Ar/Xe (рис. 4). Обозначения здесь те же, что и на предыдущем графике. Можно видеть, что в случае ксенона и криптона эти отношения не попадают в пределы, характерные для атмосферного воздуха, несмотря на то, что все компоненты на рисунках 3 и 4 измерялись из одной и той же пробы газа. Изотопный состав аргона, криптона и ксенона оказался близким к воздушному, за исключением небольших вариаций ^{36}Ar и ^{129}Xe .

Изотопный состав вулканического азота оказался отличным от воздушного (Волынец и др. (1967)). Первые четыре значения (табл. I) - образцы хлористого аммония, отобранные с гребней вулканов Этна, Везувий, Паракутин и Ключевской сопки, показывают одинаковые значения, близкие к +1,3% по $N-15$. Подобные вариации изотопного состава могут быть получены при обменных реакциях в системе аммоний-аммиак-молекулярный азот. Последующие шесть значений - это образцы хлористого и сернокислого аммония, отобранные по ходу лавового потока. Они показывают облегчение по $N-15$ в крайнем случае до -3%. Подобный изотопный сдвиг можно объяснить кинетическим изотопным эффектом, возникающим при неполном окислении аммония. В газах Камчатки найден также молекулярный азот, утяжеленный по $N-15$ приблизительно до 2%.

В этом направлении необходима дальнейшая работа с целью выяснения основного вопроса: откуда поступают в гидротермы большие количества химически связанного азота, хотя даже из первых результатов видно, что микрокомпоненты в гидротермальном процессе несут существенную информацию.

Таблица I.

Изотопный состав азота вулканических эксгаляций

Номер образца	Соединение	Вулкан	δN^{15} , ‰
см. X)		Везувий (возгоны из кратера)	+1,15
см. X)	То же	Этна (- " -)	+1,10
см. XX)	"-	Парикутин (- " -)	+1,30
72I-a	"-	Ключевская сопка (гребень побочного кратера)	+1,30
40	"-	Ключевская сопка (возгоны на лавовых потоках)	+0,2
1018-п	"-	То же	-0,5
1067-	"-	"-	-0,8
1018-	"-	"-	-1,0
I		Южная Камчатка, хребет Камбальный, гидрофумаролы	-2,5
2	То же	То же	-2,6
3	"-	"-	-3,1
15		Нижне-Кошелевские источники	+1,60
25	То же	Южно-Камбальные источники	-0,77
16-a	"-	Верхне-Кошелевские источники	-0,44
см. XXX)	"-	Источник Беппи Слай, Япония	+2,67

X) Парвелл (1957) (см. Волынец и др., 1967)

XX) Гёринг (1955)

XXX) Каваками (1960)

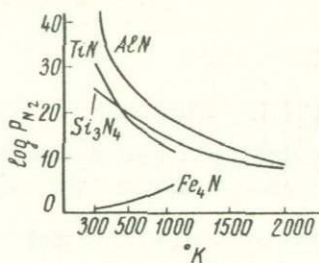


Рис. 1

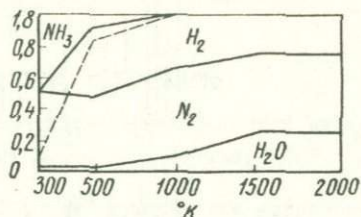


Рис. 2

Рис. 1. Равновесные парциальные давления азота для нитридов Si , Al , Fe и Ti .

Рис. 2. Теоретический состав газовой смеси $N - O - H$ в зависимости от температуры.

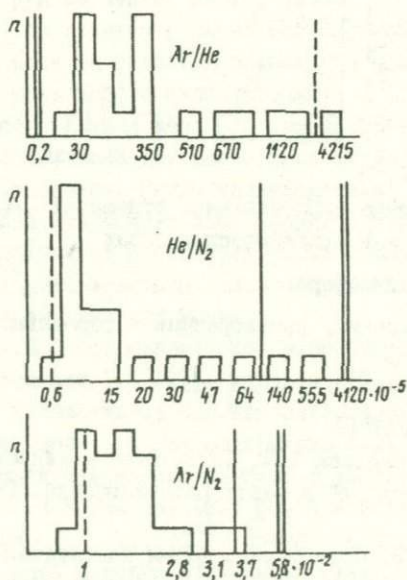


Рис. 3. Гистограмма распределения отношений Ar/He , He/N_2 , Ar/N_2

- - - атмосфера
- воздух, растворенный в термальных водах
- == углеводородные газы

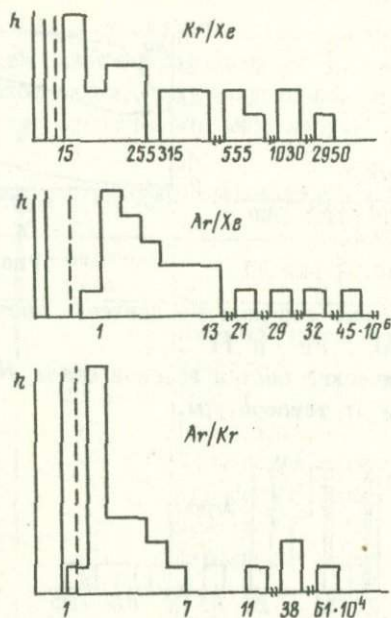


Рис.4. Гистограмма распределения отношений Kr/Xe , Ar/Kr , и Ar/Xe в вулканических газах

--- атмосфера

— воздух, растворенный в термальных водах

==== углеводородные газы

ЛИТЕРАТУРА

Волынец В.Ф., Сушевская Т.М. 1972. Азот в гидротермальном процессе. Аммоний в растворах включений. Геохимия, № I, 58-63.

Волынец В.Ф. 1972. Содержание, формы нахождения и изотопный состав азота в породах и минералах. Автореферат диссертации.М.

Волынец В.Ф., Задорожный И.К., Флоренский К.П. 1967. Об изотопном составе азота в земной коре. Геохимия, № 5, 587-593.

Goguel R. 1963. Die chemische Zusammensetzung der in den mineralen einiger granite und ihre pegmatite eingeschlossenen gase und flüssigkeiten. Geochim. et cosmochim. Acta, 27, no. 2, 155-181

О ВОЗМОЖНЫХ ИСТОЧНИКАХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
БАРИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗМЕИНОГОР-
СКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Д.И.ГОРЖЕВСКИЙ, Г.Г.КОРОЛЕВ, И.В.КРЕЙТЕР

Центральный научно-исследовательский горноразведочный институт
цветных, редких и благородных металлов, Москва, СССР

Вопрос об источнике металлов при образовании эндогенных рудных месторождений имеет существенное теоретическое значение. Вместе с тем он может принести пользу при определении направления и методов поисков этих месторождений.

При проведении исследований на барит-полиметаллических месторождениях Змеиногорского района Рудного Алтая авторам удалось собрать материал, свидетельствующий о том, что некоторые компоненты руд изученных месторождений (в частности барий) извлекались из гранитов, расположенных вблизи этих месторождений, в процессе их гидротермальных преобразований, среди которых главную роль играла альбитизация.

Как известно, калий в каком то определенном количестве может замещаться большими двухвалентными катионами в первую очередь свинцом и барием. Рядом исследователей установлено, что свинец и барий предпочтительно входят в калиевые полевые шпаты, а также находятся в биотитах. Цинк обнаруживает сходство с магнием и двухвалентным железом и входит в состав феррических минералов интрузивных пород.

По данным А.П.Виноградова (1956) весовой кларк свинца в земной коре составляет $1,6 \cdot 10^{-3}$, цинка $-8 \cdot 10^{-3}$ и бария $-6,4 \cdot 10^{-4}$. Как подчеркивает Л.В.Таусон (1964) в гранитоидах различных районов мира среднее содержание свинца колеблется от 14 г/т (что практически соответствует кларку) до 32 г/т.

По данным Г.И.Россмана (1963) фоновое содержание свинца для Рудного Алтая $< 1,6 \cdot 10^{-3}$, цинка $< 5 \cdot 10^{-3}$ и бария $< 1 \cdot 10^{-2}$; то есть фоновые содержания этих металлов в породах Рудного Алтая меньше их кларков. Однако в отдельных участках и породах Рудного Алтая не затронутых постмагматическими процессами среднее содержание свинца, цинка и бария значительно превышает и фоновые и кларковые концентрации.

К таким породам относится Алейский массив гранитоидов, расположенный к югу от Змеиногорско-Зареченской полосы распространения барит-полиметаллических месторождений. Так по данным 16 химических анализов, среднее содержание в неизменных гранитоидах северо-восточной части Алейского массива составляет 97 грамм на тонну, цинка - 240 г/т, а бария - 640 г/т.

Нашими наблюдениями установлено, что граниты краевой части этого массива, непосредственно прилегающие к полосе распространения барит-полиметаллических месторождений, в отличие от гранитоидов центральной части, подверглись интенсивным преобразованиям, которые выразились в их альбитизации, окварцевании, эпидотизации и хлоритизации.

Процессы альбитизации гранитоидов на Рудном Алтае сравнительно подробно изучены В.И.Черновым (1969, 1970). Этот исследователь отмечает, что альбитизация наблюдается на значительных площадях и проявлена с разной степенью интенсивности на всей территории развития девонских отложений и на значительной части поля гранитоидов слагающих ядро Алейского антиклинория. Альбитизация по данным В.И.Чернова захватывает в равной степени и вулканогенные и полевошатовые осадочные породы и не обнаруживает зависимости от ореолов воздействия интрузивных тел, зон околорудных изменений и разрывных структур.

Изучение гранитоидов Алейского антиклинория показывает определенные признаки развития альбита по первичному плагиоклазу (олигоклазу или олигоклаз-андезину) и по калиевому полевошпату. Об этом в частности свидетельствует наличие внутри кристаллов альбита следов зональности первичного плагиоклаза или же участков интенсивной пелитизации, унаследованной от замещенного калиевого полевого шпата. Некоторые из таких кристаллов обнаруживают шахматное строение, как следствие образования по калишпату, другие содержат реликтовые участки последнего, третьи наследуют характерное для калиевых полевых шпатов карлсбадское или манебахское двойникование. Состав плагиоклаза в альбитовых гранитоидах чаще всего отвечает № I4-I5.

Проведенное нами петрографическое изучение неизменных и измененных гранитов в северной части Алейского массива показало, что неизменные граниты макроскопически представляют со-

бой серые среднекристаллические, равномернозернистые, реже порфиroidные породы. Микроскопические исследования показывают, что главными породообразующими минералами гранитов являются кварц 35-50%, плагиоклаз - альбит - олигоклаз - 50-60%, калиевый полевой шпат (нерешетчатый микроклин - пертит) - 5-10%, биотит - около 2-3% и роговая обманка - 0,5-1%. Акцессорные минералы представлены апатитом, цирконом и редко опенном. В полосе непосредственно прилегающей к Змеиногорскому синклинирию эти граниты интенсивно катаклазированы - двойниковые швы плагиоклазов изогнуты, кварц давленый и растащенный.

Измененные граниты приурочены к этой зоне катаклаза и представляют собой розовые среднекристаллические породы. Процессы изменения, проявленные в гранитах, представлены альбитизацией, окварцеванием, эпидотизацией и в меньшей степени карбонатизацией и хлоритизацией. Наиболее интенсивно в гранитах проявлена альбитизация. Новообразованный альбит (№ 3-5, редко № 5-7) замещает калиевый полевой шпат и в этом случае имеет шахматное строение и нередко содержит реликты кристаллов калишпата. В меньшей степени наблюдается замещение первичного плагиоклаза альбитом.

Процесс альбитизации завершается образованием минеральной ассоциации, состоящей из кварца, эпидота, кальцита и хлорита. Обычно эти минералы развиваются в виде прожилков в гранитах. Кварц занимает в этой минеральной ассоциации господствующее положение, но отличается от кварца неизмененных гранитов отсутствием следов катаклаза. Эпидот обычно присутствует в кварцевых прожилках, но иногда развивается по первичному плагиоклазу в виде крупных агрегатов размером до 1 мм. Количество его значительно и обычно колеблется от 2-х до 10% от объема породы. Кальцит, который также входит в эту минеральную ассоциацию встречается в прожилках и образует псевдоморфозы по плагиоклазу. Любопытно, что он не встречается совместно с эпидотом. Хлорит обладает незначительным распространением и образует псевдоморфозы, главным образом по темноцветным минералам, реже встречается в кварцевых прожилках.

Таким образом, из петрографического сопоставления неизменных и измененных гранитов легко устанавливается, что процесс альбитизации связан с интенсивным привнесом натрия и выносом калия - из калиевых полевых шпатов, кальция - из плагиоклазов и железа - из темноцветных компонентов; однако если калий выносится за пределы зоны альбитизации, то такие менее подвижные компоненты как кальций и железо задерживаются в самой зоне и выпадают в виде слабо растворимых минералов таких как эпидот, кальцит и хлорит.

Сопоставление содержаний Na_2O и K_2O в неизменных и измененных гранитах по данным химических анализов приведено в таблице I.

Таблица I

№ пробы	Содержание щелочей		№ пробы	Содержание щелочей	
	Na_2O	K_2O		Na_2O	K_2O
<u>Неизменные граниты</u>			<u>Измененные граниты</u>		
405	3,50	1,80	1965 ⁻²⁶	4,65	0,10
425	3,80	2,50	-58	4,80	0,14
445	3,07	2,00	-68	4,80	0,70
465	3,62	2,40	-74	5,60	0,32
485	3,95	1,85	-85	5,15	0,60
500	3,65	2,00	-101	4,80	0,19
520	2,75	1,65	-105	6,20	0,20
540	3,90	2,05	-119	6,20	0,21
561	3,30	1,60	-134	6,10	0,25
580	2,75	1,62	-158	5,00	0,12
500	4,40	0,90	-169	6,00	0,12
620	3,90	1,80	-179	6,45	0,09
640	3,90	2,05	-204	6,00	0,08
660	3,50	2,15	-231	4,80	0,16
680	4,55	2,35	-243	5,20	0,15
Среднее	3,64	1,91	Среднее	5,52	0,23

Как видно из таблицы, в процессе альбитизации гранитов происходит вынос огромного количества калия (выносятся около 88% K_2O) и осуществляется значительный привнос натрия.

Одновременно происходит высвобождение бария, вероятно входящего в решетку калиевого полевого шпата и интенсивный вынос этого элемента из гранитов.

Таблица 2.

№ пробы	Содержание бария	Содержание свинца	Содержание цинка	№ пробы	Содержание бария	Содержание свинца	Содержание цинка
Неизмененные граниты				Измененные граниты			
405	0,07	0,0083	0,0120	1695 ⁻²⁶	0,01	0,0109	0,0300
425	0,09	не обн	0,0100	-58	0,01	0,0039	0,0075
445	0,07	не обн	0,0330	-68	0,02	0,0097	0,0090
465	0,06	0,0070	0,0083	-74	0,62	0,0109	0,0100
485	0,06	не обн	0,1070	-101	0,01	0,0012	0,0047
500	0,07	не обн	0,0083	-105	0,01	0,0070	0,0071
520	0,06	не обн	0,0051	-119	0,01	0,0130	0,0290
540	0,06	не обн	0,0061	-134	0,01	0,0093	0,0110
561	0,07	0,0060	0,0051	-158	0,01	0,0039	0,0270
580	0,08	не обн	0,0640	-169	0,01	0,0069	0,0059
600	0,02	0,0083	0,0016	-179	0,01	0,0132	0,0260
620	0,04	0,0120	не обн.	-204	0,01	0,0116	0,0590
640	0,07	0,0031	0,0083	-231	0,01	0,0083	0,1010
681	0,06	-	-				
680	-	0,0110	0,0120				
Среднее	0,064	0,0097	0,024	Среднее	0,012	0,0097	0,024

Как видно из таблицы № 2 в процессе альбитизации выносятся более 80% всего первоначального содержащегося в гранитах бария.

Химические анализы не установили вынос из гранитов свинца и цинка (табл. № 2).

Как видно из таблицы средние содержания свинца и цинка в неизмененных и измененных гранитах идентичны. В этом отношении поведение свинца и цинка резко отличается от поведения бария. Если предполагать, что главная масса свинца первоначаль-

но была связана с калиевым полевым шпатом, а цинка с биотитом и амфиболом, то следует думать, что при альбитизации калишпата и хлоритизации биотита и амфибола свинец и цинк вероятно высвобождались, но тут же осаждались в виде каких-то нерастворимых соединений. Для решения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Любопытно отметить, что соотношение средних содержаний свинца, цинка и бария в неизмененных гранитах отвечает 1:2:6.

Как уже упоминалось, геологическими наблюдениями установлено, что интенсивным постмагматическим преобразованием, выразившимся в альбитизации, хлоритизации и окварцевании, подверглись породы краевой части гранитоидного массива, слагающего ядро Алейского антиклинория, то есть граниты, расположенные непосредственно вблизи Змеиногорского синклинория (рис. I) и следовательно отсюда выносился барий. Наряду с этим, следует подчеркнуть, что полоса распространения барит-полиметаллических месторождений (Зареченское, Петровское, Змеиногорское) приурочена к крупному разлому, вытянутому в широтном направлении и расположена в непосредственной близости от зоны измененных гранитов и выноса бария. Севернее этой полосы, на удалении от зоны измененных гранитоидов, располагается территория, где также распространены полиметаллические месторождения (Среднее, Стрижковское, Корбалихинское и др.) однако роль барита в составе жильных минералов руд этих месторождений резко подчиненная и месторождения не могут быть отнесены к барит-полиметаллическому типу. Если на Зареченском месторождении соотношение свинца, цинка и бария соответствуют 1:1,4:26, то в рудах Среднего месторождения эти соотношения составляют 1:1,9:0,6, а в рудах других удаленных от гранитоидов месторождений роль бария еще меньше.

Как показало изучение руд Зареченского месторождения, проведенное И.З.Исакович, барит ассоциирует с самородным золотом и выделяется из растворов несколько позже сфалерита, галенита, кварца и карбоната, слагающих более раннюю минеральную ассоциацию. Тесная связь барита с золотом может свидетельствовать о том, что источником золота также являлись альбитизированные граниты. Однако проделанные спектральные и пробирно-

спектральные анализы на золото дали противоречивые результаты и этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Таким образом, в пределах Змеиногорского рудного поля наблюдается четкая горизонтальная зональность, обусловленная тем, что в южной части рудного поля, в непосредственной близости от зоны выноса бария, располагаются барит-полиметаллические месторождения, которые к северу сменяются полиметаллическими месторождениями, в рудах которых барит играет уже несущественную роль. Это обстоятельство заставляет высказать предположение о том, что первоначальным источником бария в барит-полиметаллических месторождениях являлся барий выщелоченный из гранитов.

Полоса альбитизированных и окварцованных гранитов приблизительно имеет длину 10 км и ширину 100 м. Из таблицы видно, что разница между содержанием бария в неизмененных и измененных гранитах составляет 0,052%, что означает, что из одного кубометра гранитов выносятся 13 кг бария. Если принять глубину полосы альбитизированных и окварцованных пород равную 500 м, то всего из этой полосы было вынесено 6,5 млн. т металлического бария, что соответствует 11 млн. т барита. Таким образом, количество вынесенного из гранитов бария вполне достаточно для образования крупных скоплений барита в барит-полиметаллических месторождениях Змеиногорского рудного поля.

Механизм растворения, переноса и отложения бария в виде барита, с нашей точки зрения, лучше всего объясняется с помощью гипотезы адиабатической мобилизации, разработанной Ю.А. Долговым (1968). Согласно этой гипотезе, основанной на теоретически рассчитанных и экспериментальных данных, поровые растворы пород под действием магматического тепла активизируются и осуществляют растворение ряда компонентов породы (в нашем случае калия и бария). В дальнейшем, при возникновении или при открывании ранее существовавших разломов и в частности разлома, контролирующего размещения Зареченского месторождения, вследствие адиабатического расширения происходит движение этих растворов в породы, окружающие полость разлома. Адиабатическое расширение приводит к понижению температуры и давления в полости, что создает предпосылки для теплообмена и массообмена направленного к полости. Под действием перепада давлений между поровыми растворами и растворами в

полости прирастившей объем, относительно высокотемпературные поровые растворы движутся в область пониженных температур, где и откладывают свой минеральный груз.

Из всего вышесказанного вероятно следует сделать два вывода. Первый из них заключается в гетерогенности источников металлов, слагающих руды барит-полиметаллических месторождений Змеиногорского рудного поля: если барий извлекался из гранитов, то свинец и цинк, входящие в состав руд, имеют другой источник: либо они извлекаются из других пород и участков рудного поля, либо приносятся из глубинных магматических камер. Для решения последнего вопроса требуются дальнейшие исследования, однако сам факт гетерогенных источников металлов вероятно является реальностью.

Второй вывод, который можно сделать из изложенного выше материала, касается возраста барит-полиметаллических месторождений. Если признать, что барит извлекается из гранитов, слагающих северную часть ядра Алейского антиклинория, и при этом учесть, что барит Зареченского месторождения отлагался здесь после главных продуктивных стадий минерализации, как это отмечено выше, то следовательно сами руды этого месторождения в возрастном отношении являются более молодыми по сравнению с гранитами. Как это установлено целым рядом исследователей описываемые граниты в ряде мест прорывают и метаморфизуют отложения айфельского возраста (рис. №1), таким образом исключается возможность отнесения их к каледонскому циклу и они могут относиться либо к Тельбесскому (живет) либо к Змеиногорскому комплексу. Судя по определениям абсолютного возраста кали-аргоновым методом (Сидоренко, 1963, Кужельный, 1962) возраст гранитоидов этого массива колеблется от 305 до 255 млн. лет, что соответствует каменноугольному периоду. Следовательно и возраст барит-полиметаллических месторождений - верхнепалеозойский.

Практическое значение гипотезы об извлечении бария, который впоследствии образует барит, слагающий барит-золото-полиметаллические руды, заключается в том, что такие руды и в других районах Рудного Алтая должны залегать в непосредственной близости от гранитных массивов, которые после из образования подверглись процессам гидротермальной альбитизации, сопровождающейся выносом бария.

ГЕОХИМИЯ ЗОЛОТА В ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Ю.Г.ЩЕРБАКОВ, Н.В.РОСЛЯКОВА, Л.К.ПАВЛОВА, Р.Д.МЕЛЬНИКОВА

Институт геологии и геофизики. Новосибирск, СССР

Определение золота в различных породах и минералах нейтронно-активационным и спектро-химическим методами позволили обнаружить сложную функциональную зависимость его содержания от их состава, структуры, геологической позиции и характера эпигенетических процессов. Наиболее общие из выявленных тенденций распределения золота в магматических породах заключаются в относительно более неравномерных повышенных его средних содержаниях в толеитовых базальтоидах и гипербазитах и наиболее низких и равномерных - в гранитоидах (табл. I).

Таблица I

Параметры распределения золота в породах и минералах по данным нейтронно-активационного (НА) и спектро-химического (СХ) анализов

Объект исследования	Вид анализа	Количество		X мг/т	R	V
		проб	анализов			
Гранитоиды золотоносные	НА	105	12	2,4	0,3-19	104
	СХ	201	6	1,3	0,2-9	95
Акцессорный магнетит	НА	56		439	5,0-8360	283
	СХ	8		467	110-1300	98
Гранитоиды незолотоносные	НА	47	4	1,6	0,4-6,6	68
	СХ	48	10	1,1	0,2-6,4	92
Акцессорный магнетит	НА	11		49,9	10-170	111
	СХ	8		72	10-330	152
Диориты	НА	7		3,5	1,0-4,8	38
	СХ	33		1,2	0,2-6,2	95
Габброиды и базальтоиды	НА	53		6,1	0,3-19,8	78,5
	СХ	147		3,7	0,2-65	211

Объект исследования	Вид анализа	Количество		X мг/т	R	V
		проб	мас-сивов			
Эклогиты, гроспидиты	НА	14		4,3	I, 3-II, 7	66,7
Массивы габбропериодит-дунитовой формации	СХ	77		63	0,3-780	26I
Глинистые сланцы	НА	16		2,2	0,66-5,5	40
Песчаники	НА	23		2,2-	0,6-6,2	70,4
	СХ	53		2,0	0,2-18	160
Конгломераты	СХ	23		2,8	0,2-20	150
Осадочные железные руды	СХ	8		119	16-400	128
Метаморфические сланцы зеленокаменной фации	НА	19		2,0	0,2-8,4	117,5
	СХ	85		1,2	1,5-5,4	77,5
Кристаллические сланцы амфиболитовой фации	НА	11		5,7	1,2-16,0	82
	СХ	9		1,6	0,4-4,7	84
Гнейсы:						
за счет основных пород	НА	4		5,4	2,0-8,7	59
за счет пород кислого состава	СХ	14		2,0	0,8-5,0	57,6
Роговики	НА	15		3,0	0,5-70	64
	СХ	75		2,1	0,3-18,0	114
Скарны	НА	2		7,6	6,2-9,0	26
	СХ	40		8,0	0,2-50.	157
Гидротермально измененные породы, не содержащие сульфидов	НА	21		4,8	0,8-II, 2	11, 2
	СХ	129		3,4	0,2-44	182
То же с сульфидами	НА	6		32,8	4,4-85,5	116
	СХ	59		73,0	0,3-1000	216

Примечание: X - среднее содержание, R - интервал содержаний, V - коэффициент вариации в %.

Спектрохимические анализы выполнены В.Г.Цимбалист

В смежных пробах из отдельных штуфов различных гранитов при незначачих величинах парных коэффициентов корреляции золота и сопутствующих ему металлов удается проследить предпочти-

тельную и прямую зависимость его распределения от концентраций фемафильных элементов и обратную от содержаний фельсифидов. Того же порядка, но более резко выраженное соотношение содержаний золота и мало распространенных элементов отмечается в акцессорных магнетитах, отобранных из этих же проб (рис. 1). Отношения содержаний различных элементов в магнетитах отчетливо смещаются сравнительно с содержащими их породами в пользу тех элементов, условия изоморфизма которых в магнетитах более благоприятны. В частности, золото в магнетитах относительно концентрируется примерно в той же степени, что кобальт и олово, на порядок слабее никеля, хрома и меди, но на порядок эффективней, чем ванадий и на 2-3 порядка, чем свинец (рис. 1). Соотношение содержаний рассеянного золота и общего железа в гранитах и акцессорных магнетитах выдерживаются приблизительно на одном уровне порядка $5-6 \cdot 10^{-8}$. Превышения, иногда резкие, этого уровня в магнетитах нами установлены в гранитоидных массивах, с которыми связаны гидротермальные золоторудные месторождения (табл. 1). Таким образом, акцессорный магнетит в гранитах является не только концентратором значительной доли находящегося в породах золота, но и индикатором возможной связи с массивами золотого оруденения.

Неравномерность распределения золота в гранитах, устанавливаемая в пределах отдельных штуфов, не менее ярко прослеживается в крупных обнажениях, при опробовании их по сетке IxI м (рис. 2). Наиболее высокие содержания благородного металла при этом приурочиваются к участкам пород с повышенной концентрацией фемических петрогенных силикатов и акцессорного магнетита. Участкам гранитов с наименьшими содержаниями золота присущи, помимо пониженных концентраций названных минералов, проявления эпигенетической серицитизации и альбитизации полевых шпатов. Аналогичная приуроченность повышенных содержаний золота к ассоциациям темноцветных минералов устанавливается в полосчатых роговиках и хлорит-серицитовых сланцах (рис. 2). Общая зависимость содержаний золота и железа в гетерогенных природных системах иллюстрируется рисунком 3.

Основные черты распределения золота в объеме относительно крупных гранитоидных массивов, наряду с отмеченной локальной неравномерностью, характеризуются тенденцией большого повышения средних его содержаний в их краевых и апикальных частях, особенно выраженной в массивах, с которыми связано золотое оруденение. Важнейшим отличием их от незолотоносных гранитоидных массивов является приуроченность к комплексам пород, характеризующимся повышенными содержаниями золота, сравнительно со средними, присущими для гранитов. В золотоносных провинциях эвгеосинклинального типа такими комплексами служат существенно вулканогенные образования андезит-базальтового состава, в миогеосинклинальных — углеродистые, граувакковые или высокожелезистые осадочные породы, которые часто являются не менее эффективными концентраторами золота, чем магматические породы основного и ультраосновного состава.

Другой особенностью изучавшихся нами в Алтае-Саянской складчатой области золотоносных гранитоидных массивов является заметное, нередко во много раз, повышение средних содержаний золота в области их экзоконтакта. Ореолы повышенных в среднем до 10-30 мг/т содержаний золота шириной до 2-3 км устанавливаются во вмещающих рудоносные массивы породах, совпадая с ореолами рассеяния магнетитовой минерализации. Основным концентратором золота в ореолах служит магнетит (30-1000 мг/т и более) и потому они отчетливо фиксируются положительными магнитными аномалиями, секущими пликвативные структуры вмещающих массивы отложений. Температура гомогенизации включений в гранатах и других парагенетически связанных с магнетитом минералах — 800-500⁰С. Возникновение этих ореолов объяснимо выносом из гранитоидной магмы золота, избыточного против уровня его содержаний 1-2 мг/т, присущего в равной мере золотоносным и незолотоносным массивам. Происходит это при возникновении гранитоидных магм за счет пород с более высокими содержаниями золота, что как мы уже отметили, фиксируется повышенной его концентрацией в акцессорном магнетите.

Исследовавшиеся нами в Алтае-Саянской складчатой области золотоносные гранитоидные массивы, батолитовой по Ю.А.Кузнецову (1964) формации, возникли в пределах и за счет вулканогенно-сланцевых отложений, характеризующихся не менее, чем в два

рева (2-4 мг/т и более) повышенными средними содержаниями золота, сравнительно с самими гранитоидами. Эта разница при благоприятных условиях отделения летучих от магмы обеспечивает вынос из каждого ее кубического километра 5-10 т благородного металла. Как это было установлено ранее (Щербаков, Пережогин, 1963), гранитоидные массивы в этом регионе, принадлежащие к общим тектономагматическим циклам с золотоносными массивами, но залегающие в структурно-формационных зонах флишеидного типа, сложенных породами со столь же примерно низкими содержаниями золота, как и в самих гранитоидах, золотым оруденением не сопровождаются.

Многими исследователями неоднократно отмечалась связь гидротермальных золоторудных месторождений с интрузиями - разного рода производными основной магмы (Билибин, 1959, Булытников, 1948, Шипулин, 1969 и др.). В изучавшихся нами районах установлены в общем невысокие, порядка 1-4 мг/т, содержания золота в сопровождаемых гидротермальными золоторудными месторождениями интрузиях габбросиенитовой, габбро-норитовой и габбро-диорит-диабазовой формаций. О потенциальной высокой золотоносности глубинных очагов основной магмы косвенно позволяет судить сидеро- и халькофильный характер золота, связанный с возможностью отрыва при ионизации его атома не только S -электрона, но и двух электронов из $5d$ -подуровня. Прямым свидетельством того же служит выявленное нами в том же регионе на порядок более высокое содержание золота в расслоенных интрузиях толеитовой магмы (табл. I), приближающееся в какой-то мере к высоким концентрациям золота в трапповых интрузиях Норильского типа (Годлевский, Разин, 1970). Пониженные содержания золота в основных интрузиях, с которыми связаны гидротермальные месторождения золота, сравнительно с безрудными расслоенными массивами габбро-перидотит-дунитовой формации (табл. I) можно объяснить глубинным отщеплением от базальтовой магмы золотоносных летучих и воды. Как установлено Н.И.Хитаровым (1960, 1967), резкое снижение растворимости воды в основной магме происходит в результате падения давления. Наблюдаемая разница содержаний золота в основных породах, формировавшихся в открытых и относительно замкнутых условиях в 20-50 мг/т означает возможность выноса из 1 км^3

базальтового расплава порядка 50-125газолота, Так же к отделению золота от расплава приводит, видимо, более спокойный процесс его дифференциации в магматической камере, о чем позволяет судить не затухающее последующим наложением снижение содержания золота от недифференцированных долеритов к наиболее поздним гранофирам (Щербаков, Пережогин, 1963, 1964, 1969, Толмачев и др., 1971).

Характеризуемое приведенными данными отделение значительных количеств золота от магматических очагов базальтоидного или гранитоидного состава, разумеется, не означает неперменной последующей концентрации его в месторождениях, что, как известно, происходит при сочетании благоприятствующих тому структурных и физико-химических условий рудообразования. Одним из распространенных результатов выноса из магматического очага золота, как показали проведенные исследования, является локальное повышение его содержания в вулканогенных породах на удалении от интрузий или в приконтактных к ним зонах, что создает обстановку лишь потенциально благоприятную для последующего рудообразования (Щербаков и др., 1971).

Золоторудные месторождения, пространственно тяготеющие к интрузиям различной формационной принадлежности обыкновенно приурочены к зонам гидротермального метаморфизма (беризитизации, пропилитизации, серицитизации, лиственитизации) в местах пересечения ими ореолов повышенной, не менее 10-20 мг/т, золотосодержимости. Проведенными нами исследованиями нескольких разнотипных рудных полей установлено интенсивное перераспределение золота в участках гидротермального метаморфизма с образованием в них зон выщелачивания золота, характеризующихся на порядок более низкими его содержаниями по сравнению с неподверженными этому изменению породами. Во вмещающе-штокверковых месторождениях среди скарнов зоны гидротермального выщелачивания золота устанавливаются в корневых частях рудоносных структур, в жильных месторождениях они прослеживаются вдоль эвльбендов жил. В полях золотосодержимых колчеданных залежей зоны пониженных концентраций золота замечаются в бессульфидных метасоматических кварцитах и серицитовых породах преимущественно лежачего бока. Температуры гомогенизации включе-

ний в кварцах гидротермально измененных пород на месторождениях названных типов варьируют от 400 до 150⁰C и соответствуют примерно интервалу температур гомогенизации включений в кварцах золоторудных тел. В последовательности понижения температур рудообразующих растворов, исходя из данных изучения Бериккульского месторождения, постепенно возрастает их концентрация при увеличении относительных и абсолютных содержаний хлор-иона и щелочных металлов, особенно натрия. Газовая фаза включений продуктивной стадии отличается от ранних присутствием свободного кислорода (табл. 2). В той же последовательности, по данным изучения водных вытяжек растворов включений из кварцев различных стадий минерализации, резко возрастает в растворах и концентрация золота, достигая при большой неравномерности распределения в разных участках рудного тела полутора граммов на литр в продуктивную стадию. Появление в составе газовой фазы включений кислорода и близкое к атмосферному отношение его к азоту свидетельствуют о роли в рудоотложении метеорных вод. Так же, с понижением температуры растворов их общая минерализация, достигнув максимума в продуктивную стадию, к концу ее резко падает. Возможно при этом, наряду с высадкой минерального вещества из растворов, играет роль и смешение их с водами поверхностного происхождения.

Резюмируя кратко изложенные данные, можно отметить, что рекомендованное ранее Ф.Н. Шаховым (1961) изучение распределения золота в породах рудных районов дало материал для суждения об истории этого элемента в сложных процессах формирования золоторудных месторождений. Проведенные исследования позволяют в первом приближении дать количественную оценку масштабам вероятной связи золотого оруднения с различными магматическими комплексами и гидротермальным метаморфизмом. Выявляемые особенности распределения золота в рудоносных гранитоидах и гидротермально измененных породах могут быть использованы в поисковых и прогнозных целях.

Таблица 2.

Состав включений в кварцах Бериккульского золоторудного месторождения

Стадии	Минеральные ассоциации	Температура гомогенизации включений, °C	Концентрация растворов, %	$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{\text{Na}^+ + \text{K}^+}$	$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}$	$\frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}$	$\text{N}_2, \text{S}, \text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{NH}_3, \text{HCl}, \text{HF}$	CO_2	O_2	N_2^{+} +ред- кие газы	Au мг/л
I	Ранний кварц	400	10	36,7	36,6	12,6	4,0	4,1	51,0	0,0	44,9	0,05 (3 анализа)
	Пирротин-пиритовая	390-315										
II	Кварц-пирит-арсенипиритовая	380-240	25-15	2,1	4,2	2,3	5,5	9,4	64,6	0,0	28,5	0,04 (2 анализа)
III	Продуктивная карбонатно-сульфидная	240-130	30-10	2,6	4,3	2,3	5,8	4,8	45,4	9,9	39,9	1650- -0,7 (5 анализов)
IV	Пострудная карбонатная	130-70	10	87,0	3,6	5,0	9,7	0,0	41,1	12,2	46,7	0,0-0 (2 анализа)

Примечание: Анализ газовой фазы индивидуальных включений выполнен Н.А.Шугуровой. Содержания газов приведены в процентах от объема газового пузыря.

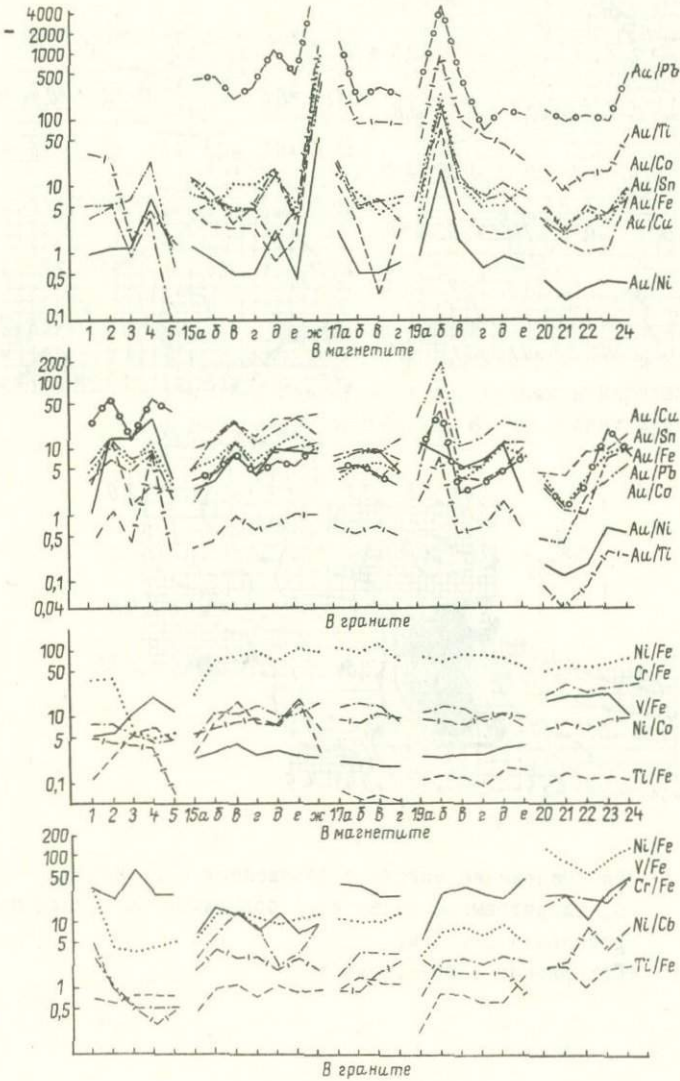


Рис. I. - Распределение отношений золота и сопутствующих ему элементов в сериях проб из гранитов и аксессуарных магнетитов Саракокшинского, Алтынтаусского и Колыванского массивов.

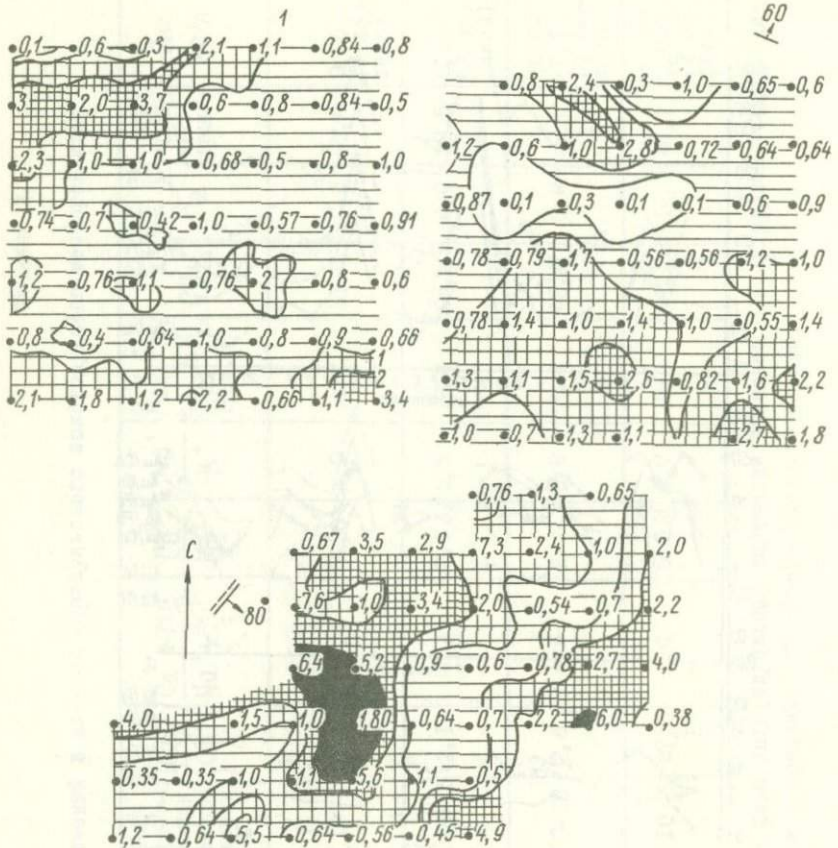


Рис. 2. — Распределение золота в обнажениях а) гранитов, б) хлоритовых сланцев и в) роговиков по данным опробования I x I м. Содержания золота в мг/т.

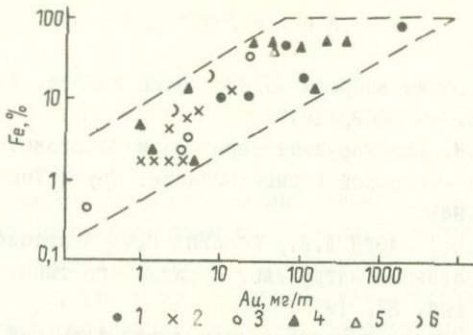


Рис.3. - Отношения средних содержаний золота к железу I) в метеоритах, 2) в магматических породах, 3) в осадочных породах, 4) в эндогенных минералах, 5) в экзогенных минералах, 6) в породах Луны.

Л и т е р а т у р а

- БИЛИБИН Ю.А. Общие вопросы металлогении золота. Избр. труды, т. II, Изд. АН СССР, 1959.
- БУЛЫННИКОВ А.Я. Золоторудные формации и золотоносные провинции Алтае-Саянской горной области. Труды Томского ун-та, т. 102, 1948.
- ГОДЛЕВСКИЙ М.Н., РАЗИН Л.В., КОНКИНА О.М. Золотоносность дифференцированных интрузивов Норильского типа. Труды ЦНИГРИ, вып. 87, 1970.
- КУЗНЕЦОВ Ю.А. Главные типы магматических формаций. Госгеолтехиздат, 1964.
- ТОЛМАЧЕВ И.И., ТЕРЕХОВИЧ С.Л., СЫРОМЯТНИКОВ Н.Г., ЗАРАВНЯЕВА В.К. Распределение Pd, Pt, Au в магматических породах рифея и кембрия Божекульского района (с.-в. Центрального Казахстана). Геохимия, № 3, 1971.
- ХИТАРОВ Н.И. О соотношениях между водой и магматическим расплавом. Геохимия, № 7, 1960.
- ХИТАРОВ Н.И., КАДИК А.А., ЛЕБЕДЕВ Е.Б. Основные закономерности отделения воды от магматических расплавов гранитного состава. Геохимия, № II, 1967.
- ШАХОВ Ф.Н. Основные направления научных исследований в золотоносных районах Сибири. Геология и геофизика, № 10, 1961.
- ШИПУЛИН Ф.К. Об источниках веществ при эндогенном рудообразовании. В кн. "Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии", т. I, "Наука", 1969.
- ЩЕРБАКОВ Ю.Г., ПЕРЕЖОГИН Г.А. О химической связи золотого оруденения с интрузиями и вмещающими породами в Западной Сибири. Геохимия, № 9, 1963.
- ЩЕРБАКОВ Ю.Г., ПЕРЕЖОГИН Г.А. К геохимии золота. Геохимия, № 6, 1964.
- ЩЕРБАКОВ Ю.Г., ПАВЛОВА Л.К., МЕЛЬНИКОВА Р.Д., ЦИМБАЛИСТ В.Г., Геохимия золота в Синюхинском скарново-рудном поле (Горный Алтай). В сб. "Геохимия и условия образования руд золота и редких металлов", "Наука", 1971.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛАВНЫХ ТИПОВ
ЭНДОГЕННЫХ РУДНЫХ РАЙОНОВ

В.В.ИВАНОВ, Г.М.МЕЙТУВ

Институт минералогии, геохимии, кристаллохимии редких
элементов, Москва, СССР

Возрастающая потребность в минеральном сырье повышает роль научного прогнозирования при поисках месторождений и необходимую долю участия геохимии в поисковом деле. Последнее диктуется также тем, что в сферу потребления вовлекаются так называемые редкие и рассеянные элементы, за сырьевые ресурсы которых ответственна геохимия.

Для разработки действенных основ научного прогнозирования эндогенных полезных ископаемых прежде всего необходимо выяснить связи между геологической историей формирования территории и химизмом развитых в пределах их эндогенных образований, а также между геолого-геохимическими процессами, происходящими у земной поверхности и в более глубоких частях тектоносферы. Знание законов таких связей дало бы возможность использовать всю имеющуюся огромную геологическую, геофизическую и геохимическую информацию непосредственно в прогнозно-поисковых целях.

Первым шагом в решении этой проблемы является сопоставление многочисленных рудоносных площадей и их типизация на основе общности главнейших наблюдаемых геолого-геохимических характеристик. Вопросы классификации эндогенных рудных районов с различных позиций рассматривались многими отечественными исследователями, А.Е.Ферсманом, Ю.А.Билибиным, Х.М.Абдуллаевым, Е.Е.Захаровым, Е.А.Радкевич, В.И.Смирновым, Д.И.Горжевским, В.Н.Козеренко, Р.М.Константиновым, Г.А.Твалчрелидзе, А.И.Семеновым, В.Е.Хаиним, Д.С.Харкевичем, Е.Т.Шаталовым, А.Д.Щегловым. Используя накопленный опыт, мы провели анализ информации о распределении эндогенных концентраций химических элементов во многих рудных районах, как функции особенностей их геотектонической истории. Методические основы выполненного исследования были в основном заложены работами Н.П. Хераскова (1958), Е.Е.Захарова (1959),

В.И.Смирнова (1962), Г.А.Твалчрелидзе (1966), а также авторов (Иванов, 1963; Мейтув и др., 1967; Иванов, Мейтув, 1970). Исходным геологическим материалом послужили имеющиеся палеотектонические и палеогеографические схемы разного масштаба, в том числе опубликованные в "Атласе...", 1967, 1968 и предложенные А.Ф.Мушкиновым и др. (1966). Проводилась генерализация материалов на основе учета характера вертикальных тектонических движений и анализ имеющейся информации по химизму различных эндогенных образований. Привлекались данные региональной геофизики и методы математической статистики.

Главным полигоном, на котором обрабатывались методические вопросы, было Восточное Забайкалье. Для этой территории сопоставлен весь имеющийся материал по химическому составу и геологической истории возникновения многих тысяч проявлений рудной минерализации, а также данные региональных геохимических съемок. Систематический материал был также собран по Якутии, Народной Республике Болгарии и ряду других районов. Кроме того, проработаны доступные литературные данные по металлогеническим особенностям рудных районов многих провинций мира. Исследованием были охвачены все главные типы тектонических структур, самого различного возраста. Во всех случаях главные черты химизма эндогенных образований рудных районов оказались тесно связанными с характером вертикальных тектонических движений, их направленностью, интенсивностью, продолжительностью и унаследованностью, что и дает возможность подойти к систематике рудных районов.

Региональные геолого-геохимические закономерности эндогенного рудообразования

Проследим, насколько это позволяет объем статьи проявление наиболее важной общей закономерности - функциональной связи геохимических особенностей рудных районов с характером их вертикальных тектонических движений. Прежде всего, попытаемся найти элементарную региональную геолого-геохимическую единицу, характеризующуюся единым парагенезисом рудных и магматических формаций.

Начнем с районов распространения месторождений литофильных (Ta, Be, Zr, Rb, Cs, Sr, W и др.) и некоторых халькофильных элементов (Bi, Mo, Te, Pb, Zn, Ag и др.), а затем - сидерофильных (Cr, Jc, Os, Ru, Rh, Pt) и сходных с ними халькофильных (Cu, Ni, Co, Fe и др.) элементов.

В Восточном Забайкалье и Якутии проявления верхнемезозойской оловорудной и вольфрамовой минерализации четко приурочены к мезозойским поднятиям, расположенным в районах, которые перед этим устойчиво прогибались (мезозойские поднятия вне области доюрского прогибания не рудоносны). Величина статистического критерия связи X^2 оловорудных и вольфрамовых проявлений с этими рудоносными структурами в Восточном Забайкалье в 3-10 раз превышает критическое его значение и закономерно снижается от месторождений к рудопоявлениям и металлотрическим аномалиям. Точки оловорудной минерализации в целом распределены в пределах рудоносных поднятий статистически равномерно, тогда как вольфрамовой - тяготеют к центру. Вместе с тем, наиболее известные месторождения олова четко приурочены к краевым частям крупных изометрических поднятий. Эта закономерность находится в связи с изменением характера оловорудных и вольфрамовых минеральных ассоциаций: в значительном удалении от краевых частей поднятий ($> 15-20$ км) распространены грейзеновые и кварцево-жильные проявления олова и вольфрама, тогда как в их краевых частях (1-5 км) - касситерито-сульфидные месторождения. При этом в рудах увеличивается роль серы, мышьяка, свинца, цинка, олова, золота, но снижается количество примеси тантала, лития и некоторых других редких элементов. Отмеченная зональность четко проявлена в Восточном Забайкалье, тогда как для Якутии пока установлены лишь отдельные ее фрагменты.

Закономерно в пределах рудоносных поднятий не только распределение месторождений, но и интрузивных пород. Так например, в Восточном Забайкалье для рудоносных мезозойских поднятий характерно развитие гранитоидных пород, пересыщенных кремнеземом ($\theta > 15$), нормальных или несколько повышенной щелочности ($a:e > 4$), невысокой мафичности ($b < 10$) и основности ($N_{pr} \sim 10-40$). В изверженных породах, с которыми ассоциированы олово-

рудные и вольфрамовые проявления, средние содержания рубидия всегда выше 250, лития - 80, олова - 10 г/т, а ванадия и свинца наоборот - во всех случаях первого менее 60, второго - 40 г/т.

Так же, как и для рудных минеральных ассоциаций, от центра к краю крупных рудоносных поднятий характерно изменение химизма гранитоидов. Наблюдается снижение кислотности и щелочности пород и содержаний в них рубидия, лития, тантала, бериллия и увеличение мафичности, основности пород и содержаний ванадия, свинца и молибдена. Говоря о молибдене необходимо отметить, что в Восточном Забайкалье рудные его концентрации приурочены к различным мезозойским поднятиям, четко тяготея в своем большинстве к краевым участкам. Здесь в ассоциации с ним могут находиться различные цветные металлы (свинец, цинк, медь). В рудах весьма типична связь молибдена с золотом, висмутом и теллуrom.

Весьма близкие геолого-геохимические закономерности для олова, вольфрама, молибдена и других литофильных элементов отмечаются и в других провинциях. Сошлемся на мезо-кайнозойские оловорудные районы Хингана, Приамурья, Сихоте-Алиня, Колымы, Чукотки. В разное время на это обращали внимание М.Г.Золотов, М.И. и Г.В.Ициксон, В.В.Кучук, Э.Н.Мишневский, С.Г.Котляр, С.Ф.Лугов, Е.А.Радкевич, Д.В.Рундквист и др. Многочисленные данные о сходстве геолого-геохимических особенностях молибденовой минерализации Восточного Забайкалья и других районов мира приводятся В.Т.Покаловым. Из олово-вольфрамовых районов зарубежных стран, в качестве примеров, подтверждающих сделанные выше выводы, упомянем Южно-Китайскую, Боливийскую и Мексиканскую мезо-кайнозойские рудные провинции, а также варисские рудные районы Португалии, центральной Франции, Чехословацкой С.Р., С.Р.Румынии и Германской Д.Р., связанные со срединными массивами (Е.Е.Захаров, А.Д.Щеглов). Данные о геолого-геохимических особенностях более древних консолидированных структур весьма ограничены, однако для Африканского и Канадского щитов имеются сведения о приуроченности оловоносных и редкометалльных пегматитов, грейзенов, альбититов и апогранитов к локальным поднятиям областей довольно молодой активизации и осадконакопления и к краевым зонам щитов (Э.Е.Колотухина, И.Л.Нежевский, А.Д. Щеглов).

Сравнивая многочисленные районы развития месторождений литофильных и сходных с ними элементов можно сделать вывод, что региональные геохимические особенности зависят не только от знака и интенсивности непосредственно иредрудных вертикальных движений, но и от всей предшествующей геологической истории. Так наиболее крупные месторождения редких элементов (TR, Nb, Ta, Zr и т.д.) особенно типичны для рудоносных поднятий, возникающих при активизации наиболее древних консолидированных блоков земной коры. Месторождения олова, вольфрама, молибдена, бериллия, наоборот, максимально распространены в участках, оруденения в которых отделено от времени предшествующей консолидации структуры незначительным промежутком времени.

Во многих рудоносных поднятиях олово-вольфрамовые месторождения отсутствуют, а широким распространением пользуется свинцово-цинковая минерализация. Вероятно, и в этом случае решающую роль играет величина отрезка времени от общей консолидации структуры до времени от оруденения, который является здесь довольно значительным. Хороший пример Кличкинско-Урулунгеевское поднятие в области рифей-низы палеозоя? консолидации юга Восточного Забайкалья. Для него кроме свинца и цинка чрезвычайно характерен флюорит. Из других сходных примеров рудоносных поднятий со свинцово-цинковой минерализацией упомянем Кара-Мазар (Средняя Азия), Северную Осетию (Кавказ), Фрейбергский, Кутна-Горский, Маданско-Лыкийский рудные районы Западной Европы.

Вместе с тем очень часто свинцово-цинковая минерализация характеризуется совершенно иными геолого-геохимическими особенностями и приурочена к различного типа тектоническим прогибам, к краткой характеристике рудоносности которых мы и переходим.

К мезозойским депрессиям в Восточном Забайкалье приурочены многие районы свинцово-цинковой минерализации (с очень высоким значением X^2). Интересно, что от месторождений к рудопроявлениям и к металлометрическим аномалиям (0,1-0,01% Pb) значения X^2 закономерно снижаются, и, наконец, для точек 0,001% Pb выявляется связь с мезозойскими поднятиями. В отличие от свинцово-цинковых месторождений поднятий эти обогащены различными сульфоантимонитами и не несут висмутовой минерализации.

Статистические оценки средних содержаний сурьмы в галенитах Нерчинско-Заводских, Акатувовско-Базановских, Широкинско-Газимурских месторождений колеблются от 2300 до 4600 г/т, что на порядок выше, чем в галенитах из поднятий. Содержания висмута в галените наоборот гораздо ниже (от 17 до 90 г/т). Тоже можно сказать про таллий в галените и пирите. Во всех случаях наиболее правдоподобные оценки средних содержаний элементов-примесей в минералах свинцово-цинковых месторождений приуроченных к депрессиям и поднятиям оказались статистически разнородными.

Кроме свинцово-цинковых месторождений в Восточно-Забайкальских мезозойских депрессиях известны рудные проявления сурьмы, золота, серебра и меди. Особо нужно остановиться на золоторудных месторождениях депрессионных зон, которые отличаются от таковых поднятий широким развитием сульфоантимонитов, повышенной серебристостью, таллиеносностью, гораздо меньшим содержанием висмута и т.д. Важно подчеркнуть, что наиболее крупные месторождения приурочены к мезозойским грабен-депрессиям, образовавшимся в районах длительного прогибания и в доюрское время — т.е. к наиболее устойчивым прогибам. В пределах таких структур месторождения распределены статистически неоднородно и тяготеют к их краевым частям.

Такие геолого-геохимические закономерности золоторудных, свинцово-цинковых, сурьмяных месторождений прогибов не ограничиваются Восточным Забайкальем. Весьма сходная картина устанавливается для Северо-Востока СССР. Многие золотоносные районы Индигирки, Колымы, Адчи, Южного Верхоянья, Центрального Алдана и т.д. представляют собой довольно длительно развивающиеся мезозойские прогибы, не обращенные перед оруденением.

Нередко золото в них ассоциировано с сурьмяной и серебряной минерализацией, а месторождения приурочены к бортовым частям структур. Подобные геолого-геохимические связи кроме нас отмечались для Якутии С.Г.Котляром и Н.М.Саввиновым, для Охотско-Чукотского пояса Н.А.Шило, для Юго-восточных районов СССР и Приморья — М.Г.Золотовым, Э.Н.Лишневым, М.А.Фаворской и др. Е.А.Радкевич писала об этом еще в более широком плане для

всего Тихоокеанского пояса, где наилучшими примерами являются рудные районы Западных штатов США (золото-серебряные месторождения Крипл-Крик, Камсток, Голд-Филд и др.). Недавно И.С.Рожков сделал этот вывод для крупнейших золоторудных месторождений Канадского, Австралийского, Африканского и Индийского щитов (районы Бленд-Ривер, Ранда Тарквы, Колара).

Не меньшее число примеров можно было бы привести по поводу упоминавшейся специализации многих зон прогибов на свинцовое и сурьмяное оруденение. Кроме Забайкалья (включая Прибайкалье) это многочисленные районы распространения крупнейших стратиформных свинцово-цинковых месторождений в карбонатных и эффузивных породах (США, Канада, Мексика, Перу, Австралия, Алжир, Марокко, Тунис, Юго-Западная Африка, Испания, Австрия, ПНР, Югославия, Англия, а в СССР - Закарпатье, Казахстан, Средняя Азия, Красноярский край, Приморье и т.д.). Характерной геохимической особенностью многих зарубежных месторождений таких районов является повышенная германиеносность и таллиеносность руд (Тзумеб, Кипуши).

Специфическими геохимическими особенностями характеризуются зоны наиболее интенсивного прогибания. Для них чрезвычайно типична эндогенная минерализация различных сидерофильных и халькофильных элементов (Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Zn, As, Ti, Cr, V, Rb и т.д.).

Приуроченность к зонам глубокого контрастного прогибания земной коры М.С.Бородаевская, Г.С.Дзоценидзе, Е.Е.Захаров, С.Н.Иванов, В.Н.Котляр, В.И.Смирнов, П.Ф.Сопко, Г.А.Твалчрелидзе, Г.А.Яковлев и др. считают типовым признаком колчеданных месторождений. Кроме меди, цинка, железа и серы в них концентрируется большое число элементов-примесей (Au, Se, Te, Cd, Ti, Ag, Bi, As, Ga, Co, Ni, Pt, Pd и др.). Иногда эти месторождения находятся в зональном сочетании с Fe-Cu и Fe-Ti-Cu рудами, что отмечал Л.Н.Овчинников для Урала, а Хольтедаль и В.И.Смирнов - для каледонид Северо-Западной Европы. Весьма типичен парагенезис медного оруденения с медно-молибденовой и ренийсодержащей минерализаций, развивающейся в краевых частях поднятий, смежных с меденосными прогибами. Весьма характерен в этом отношении, по данным И.Г.Магакьяна и С.С.Мкртчана, Малый Кавказ и Иран, а

также НРБ. Известны такие сочетания на Южном Урале, Камчатке и т.д., но особенно они характерны для Южноамериканского побережья (Перу, Чили). Нередко в месторождениях кроме молибдена отмечается олово и вольфрам. Интересно, что особенно часто эти элементы ассоциируют с медью в вулканогенных поясах и в частности в месторождениях Японии.

Заканчивая беглый обзор специфики эндогенного оруденения зон нисходящих тектонических перемещений, упомянем о характерной для наиболее длительно развивающихся из них медно-никелевой с Co , Ni , Pt , Rh , Ru , Se , Te , Au , Ag и др. минерализации в расслоенных интрузиях основных-ультраосновных пород. Это подчеркивалось М.Н.Годлевским для месторождений Сибирской платформы, Скандинавского, Канадского и Африканского щитов. Этим и другими исследователями отмечалась приуроченность $\text{Cu} - \text{Ni}$ месторождений к краевым частям платформ. Довольно сходную позицию в зонах сочленения крупных блоков земной коры, с контрастным характером вертикальных перемещений, имеют хромитоносные и титансодержащие ультрабазиты, кимберлиты, а также ртутные месторождения (В.И.Смирнов, В.П.Федорчук, А.С.Великий) и редкометалльные (Zr , Nb , TR , Ti , Ta , Cu , Pb , Zn и т.д.) карбонатиты и щелочные метасоматиты (Л.С.Бородин, Ф.Э.Апельцин, А.И.Гинзбург, Ю.М.Шейманн и др.). Эти месторождения связаны с наиболее глубинными процессами. В связи с этим направленность вертикальных тектонических перемещений относительно небольших блоков земной коры оказывает мало влияния на их геолого-геохимические особенности.

Главные разновидности эндогенных рудных районов и возможные причины геолого-химических закономерностей

Отмеченные геохимические отличия некоторых участков земной коры, с разным характером вертикальных тектонических перемещений позволяют предложить один из возможных вариантов наиболее общей типизации эндогенных рудных районов, на геолого-геохимической основе (табл.)

Таблица

Основные геолого-геохимические типы
эндогенных рудных районов

<p>Поднятия</p>	<p>Sn, W, Ta, Mo, Li, Rb, Cs, Be # Терригенные с У редкометалльно- Sc гранитным В оруденением- А литофильный тип (I) Pb Zn As Jn</p>	<p>Pb Zn Au Sn As Be Ag Bi Re f Терригенно-карбонатные Mo с редкометалльно-суль- Cu фидно-гранитоидным Se оруденением - Te халькофильно- Cd литофильный Co тип (II) Hg Jn Ge</p>	<p>Zr Сквозь- Nb структур- Ta рные наибо- Rn лее глубин- Sr ные зоны Fe с редкоче- Cu тально- Ni щелочным Co оруденением Ga литофиль- Os но-сидеро- Jr фильный тип (J)</p>
<p>Прогибы</p>	<p>Pb Zn Cu Sb Hg Ag Be Te Ba Au Co Карбонатно-терри- Ni генные с сульфидно- Te сульфосольно-базито- Se вым оруденением Sr - халькофильный тип V (III)</p>	<p>Cu Zn Au Ag Se Te Ti Jn Os Ni Co Ni Pt Эффузивные и карбо- Pd натно-эффузивные с Rh сульфидно-базальто- Cd идным оруденением Bi - сидерофильно-халько- Tl фильный тип V (IV) As</p>	<p>Ru Rh Pt Pd Pb Hg Zn Se Te</p>

Причины различия и сходства выделенных типовых геолого-геохимических единиц многообразны. Их коренные различия, по-видимому, связаны с известными особенностями глубинного строения Земли в участках различных поднятий и прогибов. В последнее время установлено, что процессы перестройки коры (материковой и океанической) в тектонически активных зонах соизмеримы по времени с продолжительностью отдельных рудно-магматических этапов (десятки млн. лет). Вероятно, именно этим объясняется различная геохимическая специфика образовавшихся незадолго до оруденения поднятий и прогибов. На химизм эндогенных процессов должен был сказаться также первоначальный характер коры и верхней мантии, который зависит от всей геологической истории данного региона. Это нашло отражение в различной геохимической специфике как поднятий, так и прогибов с большим и малым промежутком времени с момента консолидации до тектонической активизации и оруденения. Некоторое сходство различных типов рудных районов скорее всего вызвано участием в эндогенных процессах вещества верхних участков земной коры (осадочно-метаморфического слоя).

Свидетельством связи приповерхностных эндогенных процессов с глубинными является наличие региональной зональности в химизме близких по времени эндогенных образований. Так например, характерно закономерное увеличение К-щелочности магматических пород вглубь материков вдоль Тихоокеанского побережья на десятки тысяч км (Баддингтон, Мур, А.Б.Вистелиус, М.Л.Гельман, Р.Иванов, М.И.Попкова, М.А.Фаворская и др.). При этом установлено совпадение геохимических изолиний с контурами главных тектонических структур. На этом же пространстве, в соответствии с изменением химизма магматических пород, от океана вглубь материка, закономерно изменяется состав рудной минерализации. Для островных дуг и прибрежной зоны характерны рудные районы сидерофильно-халькофильного и халькофильного типов, затем распространены редкометалльно-сульфидные и еще далее - редкометалльные. Такая последовательность пространственной смены различных типов рудных районов, характерна и для других районов мира. То один, то другой типы районов выпадают. В едином зональном ряду чаще всего встречаются I и II типы, нередко сов-

местно с III, тогда как I и IV являются антагонистами, а V может быть совмещен с любым из типов. Характерно также, что протяженность соответствующих зон в едином зональном ряду увеличивается от первого типа к пятому, при этом каждый последующий тип обычно является внешним по отношению к предыдущему.

Геохимическая сущность типа отражена в его названии. Элементы крайних типов районов (I и IV) более всего отличаются по главным физико-химическим свойствам (атомный размер и строение, энергетические и другие характеристики атомов), чем и обусловлены отмеченные закономерности разделения элементов в эндогенных процессах. Нахождение тех или иных элементов в каждом из типов рудных районов не является случайным. В пределах одного типа рудных районов сочетание элементов, образующих рудные концентрации, определяется их положением в периодической системе Д.И. Менделеева и может быть предсказано с большой вероятностью, если исходить из геолого-геохимических моделей эндогенных процессов, предложенных А.П. Виноградовым (1962), Д.С. Коржинским (1957) и их учениками.

В исследованиях, послуживших основой и для данного обобщения, принимали участие Т.А. Иванова, Г.Б. Мотуза, Р.А. Романова, Ю.А. Спониор и Р.В. Панфилов, которым мы выражаем свою большую признательность.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Атлас литолого-палеогеографических карт СССР, 1967, 1968.
Гл. ред. А. П. Виноградов. М. Москва, том III и IV.

Виноградов А. П., 1962. Происхождение оболочек Земли. Известия АН СССР, сер. геол., № II, 3-17.

Захаров Е. Е., 1962. Опыт металлогенического районирования Европы. В кн.: "Закономерности размещения полезных ископаемых", т. 2, Изд-во АН СССР, 5-24.

Иванов В. В., 1963. О парагенезисах гидротермальных месторождений, их геохимических особенностях и возможных источниках образования. Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 10, Изд-во АН СССР, 3-91.

Иванов В. В., Мейтув Г. М., 1970. Тектоника и эндогенное рудообразование "Геотектоника", № 6, 66-76.

Кержинский Д. С., 1957. Режим кислотности послемагматических растворов. "Известия АН СССР", сер. геол., № 12, 3-12.

Мушников А. Ф., Анашкина К. К., Алексиев Б. И., 1966. Стратиграфия юрских отложений Восточного Забайкалья. Мат. по геологии и полезным ископаемым Читинской обл. Изд-во "Недра", вып. 2.

Мейтув Г. М., Иванов В. В., Иванова Т. А., 1967. Закономерности распределения эндогенных месторождений Восточного Забайкалья как отражение древней и мезозойской геологической истории. В сб. "Вопросы геологии Прибайкалья и Забайкалья. В. 2, Изд-во Заб. фил. Геогр. об-ва СССР, Чита, 151-153.

Смирнов В. И. Металлогения геосинклиналей, 1962. В кн. "Закономерности размещения полезных ископаемых", т. 5, изд-во АН СССР.

Твалчрелидзе Г. А., 1966. Опыт систематики эндогенных месторождений складчатых областей. М., Изд-во "Недра", 1-175.

Херасков Н. П., 1958. Роль тектоники в изучении закономерностей размещения полезных ископаемых в земной коре. В кн. "Закономерности размещения полезных ископаемых", т. I, 14-91.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ПРОЦЕССЕ ОКОЛОЖИЛЬНОГО
ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТАСОМАТОЗА

Н.Т.СОКОЛОВА, Э.М.МОТОРИНА, М.А.КРЕМНЕВА
Москва, СССР

Многие гидротермальные месторождения полиметаллов, ртути, урана располагаются в толщах пород, обогащенных рассеянным органическим веществом. Совмещение в пространстве типичных гидротермальных жильных образований и рассеянного органического вещества — довольно распространенное явление, которое давно привлекало внимание исследователей.

В случае урановых месторождений вопросам связи урана и органического вещества уделялось и уделяется большое внимание. Известно, что большое число гидротермальных месторождений урана размещается в провинциях с существенным развитием пород, обогащенных рассеянным органическим веществом (Хейрих, 1962). Острые дискуссии вызывает широко распространенная "асфальтовая" ассоциация урана. Особый интерес к рассеянному органическому веществу проявляется при обсуждении генезиса осадочно-метаморфогенных месторождений урана, месторождений в черных сланцах, углях и др. (Гецева, Дерягин, 1963).

Даже для таких классических гидротермальных месторождений урана, какими являются месторождения "пятиметальной" формации, без основания высказывалось предположение, что ответственными за литологический контроль в размещении урановых руд в ряде случаев является рассеянное органическое вещество, содержащееся в рудовмещающих породах (Барсуков и др., 1963; Янишевский и Константинов, 1960). К сожалению формы рассеянного органического вещества изучены недостаточно. В этой связи представляет значительный интерес рассмотреть поведение и преобразование рассеянного органического вещества в процессе формирования гидротермальных месторождений урана.

Кроме того, локально проявляющееся интенсивное осветление черных сланцев, содержащих рассеянное органическое вещество вблизи ураноносных жил свидетельствует об интенсивном взаимодействии гидротермальных растворов с этими рудовмещающими породами.

Нами на примере гидротермальных жил "пятиметальной" формации были подробно изучены преобразования рассеянного органического вещества в процессе гидротермального околожильного метасоматоза.

Изученные жилы приурочены к экзоконтакту гранитного массива и залегают в толще метаморфизованных сланцев сложного генезиса. Рудные линзы в жилах контролируются прослоями черных сланцев. Цвет сланцев обусловлен густой импрегнацией кварц-серицит-хлоритовой основной ткани породы тонко-рассеянным графитом. Необходимо отметить, что за пределами зоны контактового метаморфизма черные сланцы, регионально метаморфизованные на уровне фации зеленых сланцев, содержат в своем составе антраколит.

Преобразование рассеянного органического вещества черных сланцев под воздействием контактового метаморфизма гранитного интрузива протекало по схеме: антраколит-двумерноупорядоченный графит (внешняя зона контактового метаморфизма) - трехмерноупорядоченный графит (внутренняя зона контактового метаморфизма). При этом процессе происходит существенная карбонизация органического вещества сланцев. Переход антраколита в графит сопровождается также увеличением размеров кристаллитов графита и уменьшением в нем содержания водорода.

Рудные жилы пятиметальной формации не выходят за пределы внутренней зоны ореола контактового метаморфизма, т.е. формировавшие их гидротермальные растворы могли вступать в реакцию с вмещающими сланцами, содержащими главным образом трехмерноупорядоченный графит.

Схема последовательности минералообразования приводится на рис. I.

Кварц-кальцит-настуриновые жилы в графитосодержащих сланцах сопровождаются ореолами интенсивного осветления, причем максимальная ширина ореолов отмечается в тех участках жил, где выделения настурана размещены непосредственно в альбандах жилы. По данным химических анализов содержание органического углерода в ореолах осветления резко убывает от 2-6% (в черном сланце) до сотых долей % в осветленном сланце. Графит, выделенный из

сланцев зоны околожильного осветления в контакте с настураном, обладает (по данным рентгено - структурного анализа) двумерноупорядоченной структурой и повышенной дисперсностью по сравнению с трехмерноупорядоченным графитом, выделенным из тех же сланцев вне зоны осветления (Соколова и др., 1972).

Взаимодействие карбонатных ураноносных растворов с метаморфизованными сланцами приводит к ряду последовательных преобразований органического вещества. Вначале трехмерноупорядоченный графит приобретает в контакте с настураном повышенную дисперсность и переходит в двумерноупорядоченный, с уменьшением размеров кристаллитов по оси "С" от 150 \AA до 50 \AA . Одновременно в органическом веществе уменьшается содержание углерода и в его составе появляется водород. В дальнейшем, медленное постепенное окисление органического вещества ураноносным раствором приводит к почти полному исчезновению его из пород и переходу в раствор в виде CO_2 , HCO_3^{2-} , CO_3^{2-} , H_2CO_3 , что визуально выражается в появлении ореолов осветления. Кроме того, в ореолах осветления присутствуют новообразования пирита, халькопирита, арсенопирита и других сульфидов. На заключительных пострудных стадиях гидротермального процесса в гидротермальных жилах появляются выделения жильных битумов в ассоциации с кальцитом и небольшим количеством сульфидов. Выделение этих углеродистых соединений в жилах наблюдалось в последовательности антраксолит-оксиантраксолит-растворимый в хлороформе битум (вероятно смолы) - вевеллит (Соколова и др., 1972).

Таким образом на урановых месторождениях "пятиметальной" формации в ходе гидротермального процесса происходило преобразование рассеянного органического вещества вмещающих пород в направлении обратном отмеченному при контактовом метаморфизме. Выделившиеся в жилах углеродистые вещества образовали последовательный ряд, как бы дополняющий (в сторону уменьшения степени карбонизации) ряд продуктов преобразования органического вещества. Причем, если при взаимодействии с ураноносными гидротермальными растворами трехмерноупорядоченный графит вмещающих сланцев постепенно окисляется, переходя в двумерноупорядоченный с повышенной дисперсностью, то в заключительных стадиях гидротермального процесса в жилах появляются органические вещества:

антракосолит-оксиантракосолит-смола, т.е. органические соединения, содержащие в своем составе постепенно увеличивающиеся количества водорода. Таким образом происходит процесс восстановления углерода.

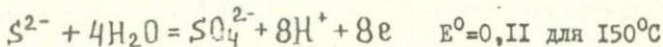
На основании проведенных исследований и высказанных предположений, нами были проведены термодинамические расчеты полей устойчивости графита с использованием диаграмм Eh - pH для различных температур по реакциям, приведенным в таблице. Предлагаемые вычисления проделаны для температур $25^{\circ}C$, 150° , $300^{\circ}C$ при соответствующих давлениях насыщенного пара воды. Активности чистых твердых веществ приняты равными единице, суммарная концентрация углекислоты в растворе принята равной 1 моль/кг. Константы диссоциации угольной кислоты и свободные энергии образования ионов и нейтральных молекул в водных растворах взяты из "Справочника термодинамических величин" (Наумов, Рыженко и др., 1971а).

Соответствующие потенциалы окислительно-восстановительных реакций определялись уравнением:

$$Eh = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{окис}}}{a_{\text{восст}}} \quad (\text{Garrels and Christ, 1965.})$$

Проведенные расчеты показали, что с повышением температуры поле устойчивости графита резко сокращается и перемещается в область более низких значений Eh (рис. 2, 3, 4). Работами А.И.Тугаринова, В.Б.Наумова, О.Ф.Мироновой путем исследования газожидких включений настурана и кальцита рудной стадии, было установлено, что температуры рудообразующих растворов для этого типа месторождений не превышают 150° - $200^{\circ}C$, причем суммарная концентрация углекислоты в растворах равна примерно 1 моль/кг, суммарную концентрацию H_2S можно принять равной 10^{-7} , ΣSO_4 равной 10^{-2} моль/кг (Тугаринов и Наумов, 1969; Наумов и Миронова, 1971). Взяв эти данные, как исходные для параметров рудообразующих растворов, мы попытались путем термодинамических расчетов установить теоретически возможность окисления и восстановления графита растворами, формировавшими данный тип месторождений.

Окислительно-восстановительный потенциал рудоносного раствора при выбранных параметрах определялся отношением ($\frac{SO_4^{2-}}{S^{2-}}$) сульфатной и сульфидной серы в растворе по реакции (табл.2)



Изменение окислительно-восстановительного потенциала рудоносного раствора в зависимости от pH при температуре $150^\circ C$ дано на диаграмме (рис.3). На этой же диаграмме можно видеть, что значения окислительно-восстановительного потенциала рудоносного раствора лежат выше границы устойчивости графита, т.е. при температуре $150^\circ C$ графит, при реакции с рудоносным раствором должен непременно вступать в реакцию и окисляться.

Граница равновесия пирит-гематит при заданных параметрах рассчитанная по реакции (табл.) лежит несколько ниже линии равновесия сера сульфидная - сера сульфатная. Поэтому при появлении в ореолах околожильного осветления новообразований пирита можно с большей точностью определять величины окислительно-восстановительного потенциала рудоносного раствора.

Таким образом, на основании проведенных исследований и термодинамических расчетов можно утверждать, что карбонатный ураноносный раствор, присущий месторождениям "пятиметальной" формации, должен интенсивно окислять графит вмещающих пород. Появление при этих процессах в ореолах осветления пирита либо гематита уже более определенно указывает величины E_h конкретного рудоносного раствора.

Как уже указывалось выше, на заключительных пострудных стадиях гидротермального процесса происходит отложение из растворов сидерита, самородного мышьяка и различных карбонатов (рис.1). На основании реакции замещения леллингита ($FeAs_2$) самородным мышьяком при одновременном отложении сидерита в жилах, при условии, что суммарная концентрация углекислоты равна 1 моль/кг (см. реакцию 9, табл.) были рассчитаны величины окислительно-восстановительного потенциала пострудных растворов.

Линия равновесия леллингит-самородный мышьяк - сидерит проходит, как видно на диаграмме (рис.3) ниже линии устойчивости графита, что указывает на некоторую возможность восстановления

графита пород пострудными гидротермальными растворами вплоть до метана. А это в свою очередь дает основание в какой-то мере предполагать возможность образования части пострудных битумов, отлагающихся в жилах, путем восстановления гидротермальными растворами графита вмещающих пород.

Проведенные исследования позволяют говорить уже более определенно о том, что на месторождениях "пятиметальной" формации органическое вещество, присутствовавшее во вмещающих породах в форме графита окислялось ураноносными растворами и, по-видимому, могло восстанавливать шестивалентный уран раствора, чем и объясняются рудоконтролирующие свойства пород, обогащенных органическим веществом.

Таблица

РЕАКЦИИ	E° 25°C	E° 150°C	E° 300°C
1. $C_k + 3H_2O = H_2CO_3 + 4H^+ + 4e$	0,229	0,148	0,0409
2. $C_k + 3H_2O = HCO_3^- + 5H^+ + 4e$	0,828	0,289	0,275
3. $C_k + 3H_2O = CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e$	0,476	0,506	0,610
4. $C_k + 4H^+ + 4e = CH_4 / p-p/$	0,089	0,041	0,011
5. $CO_3^{2-} + 10H^+ + 8e = CH_4 / p-p/ + 3H_2O$	0,282	0,278	0,811
6. $CH_4 / p-p/ + 3H_2O = HCO_3^- + 9H^+ + 8e$	0,		0,143
7. $S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$		0,11	
8. $8FeS_2 + 16H_2O = 15S^{2-} + SO_4^{2-} + 4Fe_2O_3 + 32H^+$			
9. $4FeAs_2 + 4CO_3^{2-} + SO_4^{2-} + 8H^+ = 4FeCO_3 + 8As + S^{2-} + 4H_2O$			

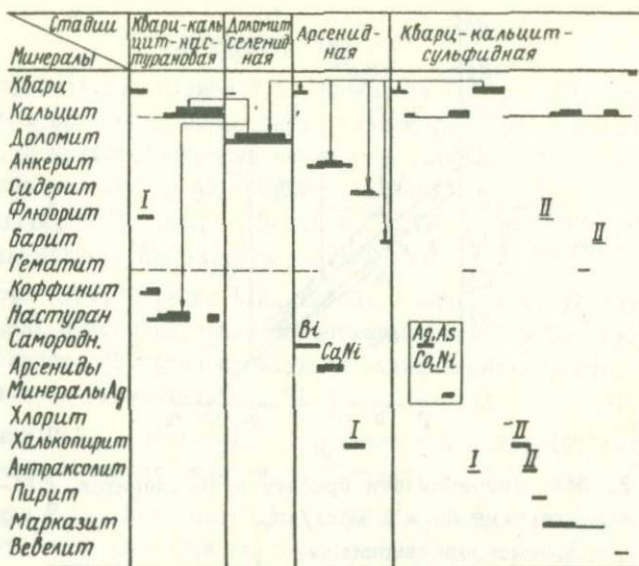


Рис. 1. Схема последовательности минералообразования

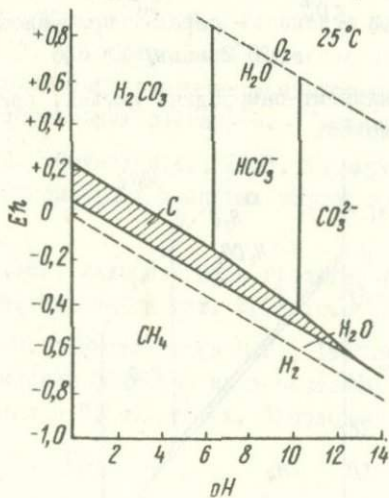


Рис. 2. Поле устойчивости графита в координатах $Eh-pH$, суммарная концентрация $CO_2 = I$ моль/кг, $t = 25^\circ C$.

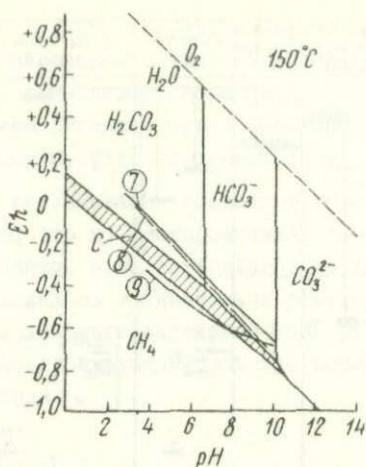


Рис. 3. Поле устойчивости графита в координатах Eh - pH , суммарная концентрация $CO_2 = 1$ моль/кг, $t = 150^\circ C$.

Кривые равновесия:

7 - пирит-гемацит при условии $\alpha_{SO_4^{2-}} = 10^{-5}$ моль/кг H_2O

8 - сера SO_4^{2-} - сера S^{2-} при условии $\sum \alpha_{H_2S} = 10^{-2}$ моль/кг H_2O

9 - леллингит-самородный мышьяк, при тех же условиях.

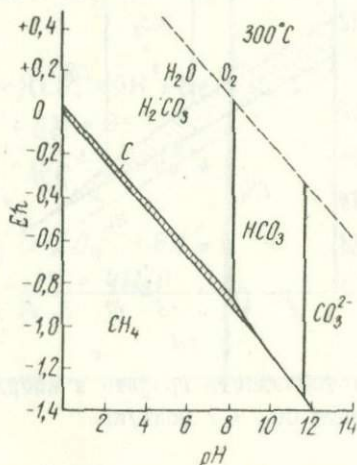


Рис. 4. Поле устойчивости графита в координатах Eh - pH , суммарная концентрация $CO_2 = 1$ моль/кг $t = 300^\circ C$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Барсуков В.Л., Наумов Т.Б., Соколова Н.Т., 1963. Поведение урана в процессах образования гидротермальных жильных месторождений. В книге: "Основные черты геохимии урана". Отв.ред. А.П.Виноградов. Изд-во АН СССР, М., 139-219.

Yarrels R.M. and Christ C.L. 1965 Solutions, minerals and equilibria. Harper Row, New York N.Y. 450pp.

Гецева Р.В., Дерягин А.А., 1963. О минералого-геохимических особенностях одного из осадочно-метаморфогенных месторождений урана. В книге: "Вопросы прикладной радигеологии". Отв. ред. Д.Я.Суражский. Атомиздат, М., 71-94.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л., 1971а. Справочник термодинамических величин, Атомиздат. М., 239 стр.

Наумов Г.Б., Миронова О.Ф., 1971 б. Влияние режима углекислоты и кислотности раствора на формирование настуран-карбонатных жил. В книге: "Геохимия гидротермального рудообразования". Отв.ред. В.Л.Барсуков. Изд-во "Наука", М., 61-78.

Соколова Н.Т., Моторина Э.М., Успенский В.А., Умнова Е.Г., Кремнева М.А., 1972. Преобразование рассеянного органического вещества под воздействием процессов контактового метаморфизма и ураноносных гидротермальных растворов. "Геохимия", № 1, 110-124.

Тугаринов А.И., Наумов В.Б., 1969. Термобарические условия формирования гидротермальных урановых месторождений. "Геохимия", 2, 131-145.

Хейнрих Э., 1962. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. Изд-во ин.лит. М., стр. 605.

Янишевский Б.М., Константинов В.М., 1960. О влиянии тектонических и литологических факторов на локализацию гидротермального уранового оруденения в Рудных Горах. "Геология рудных месторождений", 6, 38-46.

НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ ОЛОВА
НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ БОРА МАГНЕЗИАЛЬНОСКАРНОВОЙ ФОРМАЦИИ

С. М. АЛЕКСАНДРОВ

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского,
Москва, СССР.

Рудные месторождения магнезиальноскарновой формации Тихоокенского рудного пояса, Средней Азии и некоторых регионов характеризуются интенсивным проявлением как борной, так и оловянной минерализации. Проведенные исследования указывают на значительную общность в поведении бора и олова в ходе процессов эндогенного минералообразования. Вопросы геохимии эндогенного бора широко освещены в литературе (Барсуков, 1960; Шабнин, 1961; Александров, Барсуков и др., 1968) и в настоящем докладе рассматриваются только особенности геохимии олова в процессе становления боратных месторождений, на которых олово присутствует как в виде изоморфной примеси в составе породообразующих и рудных минералов, так и в виде собственных минералов: норденшильдина, касситерита и станина на разных стадиях эндогенного минералообразования.

Скарновые месторождения бора и олова северо-востока СССР относятся к месторождениям гипабиссальной фации, в формировании которых можно выделить следующие стадии:

1. Образования магнезиальных скарнов магматической стадии,
2. Образования постмагматических магнезиальных скарнов,
3. Образования первичного боратного оруденения с проявлением сингенетичных процессов преобразования минерального состава магнезиальных скарнов и образования ливдигитовых руд,
4. Развития наложенных известковых скарнов и образования борокарбонатного и боросиликатного оруденения,
5. Проявления процессов "кислотной" стадии и отложения флюоборитовой, касситеритовой и станиновой минерализации,
6. Гистерогенного разложения эндогенных боратов и силикатов.

Указанные стадии гидротермального процесса характеризуются различными формами нахождения олова, эволюционно сменяющимися друг друга.

В магматическую стадию процесса формируется первичная метасоматическая зональность магнезиальных скарнов, которая на рассматриваемых месторождениях фации наименьших глубин представлена последовательно сменяющимися друг друга экзоскарновыми породами следующих составов (рис. I): шпинель-диопсидовый скарн на контакте с гранитами, шпинель-форстеритовый скарн, форстеритовый кальцифир, периклазовый мрамор, неизмененный доломит. Рис. I иллюстрирует и изменение содержания петрогенных элементов в каждом из указанных видов скарновых образований; характерной особенностью скарнов магматической стадии является весьма невысокое содержание в них трехвалентного железа. Минералы магнезиальных скарнов содержат ничтожно малые количества олова, которое на этом этапе процесса концентрируется только в составе биотита в гранитоидах в количестве $15 \cdot 10^{-4}\%$ (Некрасов, 1966).

Наиболее высокотемпературным видом преобразования магнезиальных скарнов магматической стадии является замещение диопсидовых скарнов оливиновыми постмагматическими скарнами, практически стерильными по содержанию олова.

Повсеместно распространено замещение рассматриваемых магнезиальных скарнов первичным боратым оруденением, представленным суанитом, развивающимся по скарнам и, в меньшей мере, по кальцифирам, и котоитом, развивающимся по кальцифирам. Формирование первичного боратного оруденения в целом сингенетично замещению шпинель-содержащих парагенезисов магнезиальным флогопитом, а форстерита - минералами серии гумита. Ни один из минералов, образующихся в эту стадию не содержит заметных количеств олова, за исключением флогопита, в котором оно присутствует в количестве $10-15 \cdot 10^{-3}\%$. Описанные разности первичных и преобразованных магнезиальных скарнов, суанитовые руды и котоитовые мраморы в заключительные фазы высокотемпературной стадии частично или полностью замещаются лудвиги-

том и магнезиолюдвигитом, составы которых коррелируются с составами ассоциирующих с ними минералов (рис. 2).

Магнезиально-железистые бораты серии людвигита являются не только наиболее распространенными минералами бора на рассматриваемых месторождениях, но и главными концентраторами олова (рис. 3). Установлено, что олово является постоянной примесью в людвигитах из месторождений Тихоокеанского рудного пояса, Сибири, Средней Азии и других регионов (Ефимов, 1955, *Leonard, Hildebrand et al.*, 1962, Некрасов, 1966, Александров и др., 1967, *Bacchetti, Federico et al.*, 1966), Наибольшие количества олова, до 0,66% содержатся в разностях собственно-людвигитового состава с железистостью 45-65%, развивающихся с замещением суанитовых руд, шпинель-диопсидовых, оливиновых и флогопитовых пород и являющихся наиболее высокотемпературными по отношению ко всем иным магнезиально-железистым боратам. Разности магнезиолюдвигитового ($f = 0-25\%$) и вонсенитового ($f = 75-100\%$) содержат олово в количествах, редко превышающих 0,3%. Количество олова, заключенное в минералах серии людвигита во много раз выше количества этого элемента во всех иных формах его нахождения, включая и собственно оловянные минералы, слагающие оруденение на описываемых месторождениях.

Последующее наложение известковых скарнов проявляется не только в замещении диопсидовых скарнов салитом и андрадитом, а шпинель-диопсидовых скарнов везувианом и железистым флогопитом, но сопровождается образованием аксинита и харкерита и преобразованием людвигита в вонсенит, а суанитовых и котонитовых мраморов - в сахаит. На этой стадии процесса привнесенное олово и олово, высвобожденное при замещении людвигита, фиксируется в составе салита (до 0,05%), везувиана (до 0,03%), андрадита (0,5%), железистого флогопита (0,15%), магнетита (0,45%) и вонсенита (0,3%). При замещении людвигита и замещении его магнетитом в сахаитовых породах наблюдается новообразование норденшилльдита.

"Кислотная" стадия метасоматического процесса, проявленная в гранитоидах явлениями грейзенизации, характеризуется

уралитизацией, окварцеванием и карбонатизацией пироксеновых скарнов и одновременным отложением касситерита и флюорита и преобразованием ливингита в агрегат флюоборита и магнетита, а норденшильдита - в псевдоморфозы, состоящие из касситерита и кальцита. Отложение сульфидов, главным образом, пирротина на заключительных фазах рассматриваемой стадии сопровождается отложением станина.

На заключительной, "поздней щелочной" стадии эндогенного минералообразования получают развитие процессы ссайбеллитизации боратов и серпентинизации и хлоритизации породообразующих минералов. Следствием этих процессов, возможно, имеет место перераспределение олова, но малая интенсивность их проявления не позволяют дать их характеристику, тем более, что даже в случае нахождения вторичных касситерита или варламовита не представляется возможным доказать их эндогенное, а не гипергенное происхождение.

Приведенный обзор минералов-концентратов олова в ходе процесса эндогенного рудообразования на скарных месторождениях бора обнаруживает вполне определенные закономерности геохимии олова.

1. На ранних стадиях постмагматического процесса олово фиксируется в составе породообразующих и рудных минералов, эволюционно сменяющих друг друга и содержащих трех-валентное железо, в качестве изоморфной примеси в четырех-валентном состоянии. Последнее доказано в отношении минералов серии ливингита и моноклинного аналога вонсенита-гулсита методом Мессбауэра (Александров и др., 1967). Аналогично это доказано и для минералов серии флогопита-биотита (Барсуков и др., 1970).

2. В. Л. Барсуковым (1957) показано, что рост содержания олова в биотитах коррелируется с увеличением их общей железистости. Подобная закономерность выявляется и для других минералов, характеризующихся переменным содержанием трех-валентного железа (пироксенов, гранатов, везувианов, аксинитов, турмалинов и т.п.).

3. В боратах серии ливингита-вонсенита, в гулсите и в магнетите изменения в содержании изоморфной примеси олова

определяется не содержанием трех-валентного железа, молекулярное количество которого одно и то же, а температурой образования этих минералов и наличием олова в гидротермальных растворах. Показанная на рис. 4 зависимость четко отражает эту закономерность: накопление олова в наиболее высокотемпературных разностях лядвигита, но обеднение оловом более низкотемпературного магнезиолядвигита и еще более позднего вонсенита. Аналогичная закономерность проявляется и в отношении раннего, позднего и гистерогенного магнетита, содержания олова в которых уменьшаются до сотых и тысячных долей процента.

4. Обращает на себя внимание факт резких колебаний содержания олова в лядвигите, гулсите и других минералах, взятых из разных рудных тел, но в одинаковых парагенезисах. Это, в совокупности с данными о синтезе оловосодержащих лядвигитов (до 18%), гулситов (до 18%), флогопитов (до 0,09%) и шпинелей (Барсуков и др., 1970) позволяет говорить о высокой потенциальной изоморфной емкости перечисленных и подобных минеральных видов по отношению олова, редко достигаемой в природе. Более того известны случаи, когда олово, изоморфно входящее в состав рудных или породообразующих минералов в процессе их отложения, при понижении температуры выделяется в виде тонкодисперсной фазы - касситерита, наблюдаемого в биотитах, гранитах и во флюоборите по лядвигиту.

5. Постоянно наблюдаемая тесная связь в поведении олова и бора, сонахождение этих элементов в составе породообразующих и рудных минералов или в составе парагенных пар минералов хорошо согласуется с данными Г.Е.Курильчиковой (Курильчикова, 1961 ; Курильчикова и Маров, 1970) о тождественности комплексных форм переноса этих элементов в виде гидроксофторостаннатов и гидроксофтороборатов в щелочных и нейтральных гидротермальных растворах. Заслуживают внимания ее же данные о буферной роли тетраборат- и метаборат-ионов, определяющих постоянство или изменение рН гидротермальных оловоносных растворов.

6. Данные экспериментального моделирования процессов

образования эндогенных магнезиальных и магнезиально-железистых боратов (Александров, 1966, 1971; Александров и др., 1968) и анализ их парагенезисов (Александров, Перцев, 1968) позволяют говорить о режиме кислотности-щелочности гидротермальных растворов в процессе рудоотложения. Так, если образование суанитовых руд возможно в кислых нейтральных средах, то формирование котоитового, сахаитового, лудвигитового и тем более магнезиолудвигитового оруднения возможно только в щелочной среде (рис. 4). Эти результаты хорошо согласуются с данными метода приближенных расчетов (Жариков, 1967). Уменьшение щелочности гидротермальных растворов при образовании известковых наложенных скарнов не было значительным и растворы были слабощелочными и лишь приближались к нейтральным; это фиксируется железистостью вонсенита, сингенетичного новообразующимся, редко достигающий 85%. Крайнежелезистые разности вонсенита, синтез которых осуществляется под воздействием нейтральных и кислых растворов, на рассматриваемых месторождениях не наблюдается. Относительно кислыми, но, вероятно, близкими к нейтральным, являлись растворы "кислотной" стадии метасоматического процесса, воздействием которых обусловлено образование флюоборита, кварца, флюорита, касситерита и станина. Последний образуется при повышении химического потенциала серы, в условиях в целом мало проявленных на месторождениях магнезиальноскарновой формации.

Изложенный материал свидетельствует о постоянном наличии олова в гидротермальных растворах и о его перераспределении в ходе формирования скарновых месторождений Северо-востока СССР. При минералообразовании под воздействием щелочных растворов олово фиксируется в виде изоморфной примеси в порообразующих и рудных минералах, в то время как воздействие нейтральных и кислых растворов способствует отложению собственно оловянных материалов при отсутствии иных минералов-концентратов олова. Изменение указанных форм нахождения олова имеет место на фоне понижения температуры гидротермальных растворов.

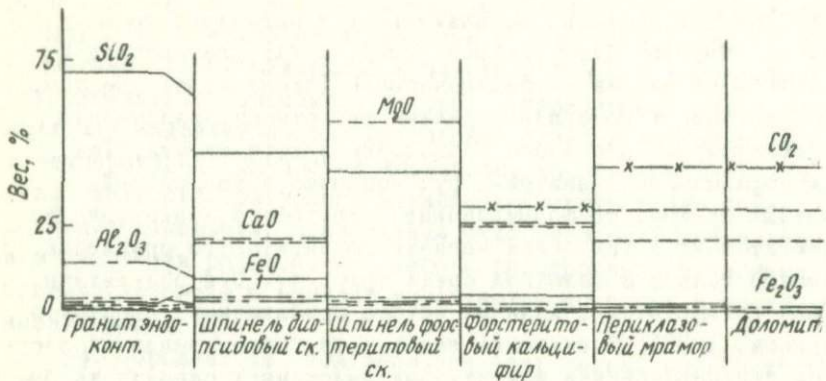


Рис. 1. Метасоматическая зональность магниезных скарнов фации наименьших глубин и изменение содержаний метрогенных элементов в метасоматической колонке.

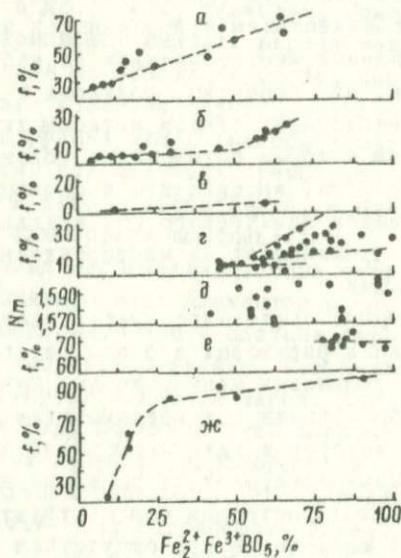


Рис. 2. Корреляция составов магниезно-железистых боратов и составов сосуществующих с ними минералов: а) флюборита, б) форстерита, в) группы гюмита, г) клинопироксена, д) флогопита, е) гранатов, ж) группы магнизоферрита-магнетита.

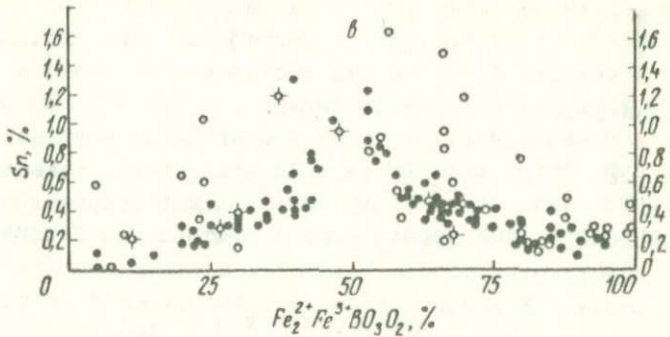


Рис. 3. Изменение содержания олова в магниально-железистых боратах серии людвигита-вонсенита в зависимости от их состава.

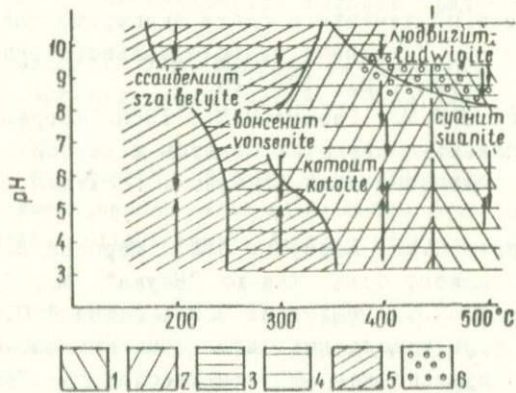


Рис. 4. Поля устойчивости магниальных и магниально-железистых боратов в зависимости от pH растворов и температуры. Стрелки указывают изменение pH во время опыта измерения производились до и после опыта при 25°C.

В заключение отметим, что приведенные данные позволяют ближе подойти к решению особенностей геохимии олова в эндогенных процессах формирования месторождений этого элемента в целом и скарновых месторождений, в частности. Высокие содержания олова в боратах серии людвигита со всей очевидностью определяют практическую ценность этого типа оловянного оруденения. Заслуживают внимания и рудопроявления норденшильдита, известного в ряде месторождений СССР и мира.

Л и т е р а т у р а

Александров С.М., 1966. Некоторые геохимические особенности образования эндогенных боратов по данным экспериментального исследования. В сб. "Исследование природного и технического минералообразования". Изд-во "Наука", М., 183-190.

Александров С.М., 1971. Геохимические условия формирования боратного оруденения в свете экспериментальных исследований. В сб. "Геохимия гидротермального рудообразования". Изд-во "Наука", М., 121-128.

Александров С.М., Перцев Н.Н., 1968. Корреляция составов магнезиально-железистых боратов и ассоциирующих с ними минералов в магнезиальных скарнах. Геохимия, № 11, 1328-1338.

Александров С.М., Барсуков В.Л., Щербина В.В., 1968. Геохимия эндогенного бора. Изд-во "Наука", М., 184 стр.

Александров С.М., Малышева Т.В., Родин С.С., 1967. Исследование форм нахождения олова в магнезиально-железистых боратах с применением эффекта Мессбауэра. Геохимия, № 10, 1104-1110.

Барсуков В.Л., 1960. Геохимия гипогенного бора. Труды Международного геол. конгресса, XXI сессия, докл. сов. геологов. Госгеолтехиздат, 137-145.

Барсуков В.Л., Дурасова Н.А., Балышева Т.В., Бобр-Сергеев А.А., 1970. Исследование форм нахождения олова в биотите и силикатном стекле методом Мессбауэровской спектроскопии. Геохимия, № 6, 758-761.

Ефимов И. А., 1955. О наличии борной минерализации на месторождении Железный Кряж. Докл. АН СССР, т. 105, № 6, 1306-1308.

Жариков В. А., 1967. Кислотно-основные характеристики минералов. Геол. рудн. месторожд., т. 9, № 5, 75-89.

"Изучение высокотемпературных боратов", 1970, Ред. А. В. Николаев. Изд-во "Наука", 189-204.

Курильчикова Г. Е., 1961. Изучение изменения состава тетрафторотрибората калия и гексафторотрибората натрия в водных растворах в зависимости от величины рН. Ж. неорг. химии, т. 8 в. 10 1398.

Курильчикова Г. Е., Маров И. Н., 1970. Гидроксофторокомплексы олова (IV) в нейтральных и щелочных водных растворах при температуре 300°C. Ж. неорг. химии, т. 15, в. II, 2978-1983.

Некрасов И. Я., 1966. Геохимия олова и редких элементов Верхоянско-Чукотской складчатой области. Изд-во "Наука", М., 379 стр.

Шабынин Л. И., 1961. О контактово-метасоматических месторождениях бора в магнезиальных скарнах. Геол. рудн. месторожд., т. 3, № 3, 3-27.

Bacchetti F., Federico M., Fornasari M., 1966. La ludwigite e i minerali che l'accompagnano nelle geodi delle pozzolane nere di Corcolle (Tivoli, Colli Albani). Period. Mineral., v. 25, 3, 975-1006

Leonard V. F., Hildebrand F. A., Vlisidis A. C., 1962. Members of the ludwigite-vonsenite series and their distinction from ilvaite. Petrol. Studies: a volume to honor A. F. Buddington, 523-568

ПРЕДСКАЗАНИЯ В ГЕОХИМИИ ПО ПОВЕДЕНИЮ ВОДНЫХ РАСТВО-
РОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
И ДАВЛЕНИЙ

У.Л.МАРШАЛЛ

Отделение химии реакторов, Национальная лаборатория,
Окридж, США

Введение

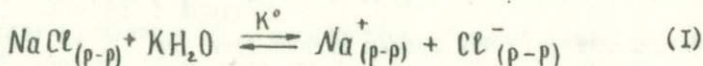
За последние десять лет в нашей лаборатории определялись электропроводность и растворимость водных растворов электролитов в широком интервале температур ($0-800^{\circ}\text{C}$) и давлений ($1-4000$ бар) [Marshall, 1968, 1969]. В результате этих исследований были установлены некоторые корреляции в их поведении (Quist and Marschall, 1970; Marshall, 1969). Цель настоящего сообщения — кратко рассмотреть данные работы и представить некоторые новые наблюдения над поведением электролитов, которые позволяют предсказывать их поведение за пределами упомянутых выше интервалов температур и давлений и проводить дальнейшую корреляцию прежних результатов. Концепции, выработанные на основании этих наблюдений, должны быть полезны для геохимии при оценке гидротермальных процессов, а также должны найти применение в океанографии.

Поведение электролитов при ионизации; измерения
электропроводности

В нашей лаборатории были получены значения электропроводности разбавленных водных растворов многих солей, H_2SO_4 , HBr и NH_4OH при температурах до 800°C и давлении до 4000 бар (Marshall, 1968, 1969) с помощью приборов и методики, аналогичных созданным и использованным ранее Франком (1956). На рис. I в качестве примера показаны некоторые результаты, полученные для раствора NaCl одной и той же моляльности ($0, 10\text{m}$), где изотермы эквивалентной электропроводности нанесены на график как функция давления при температурах от 0 до 800°C [6].

По результатам, аналогичным этим, было рассчитано поведение многих растворенных веществ (NaCl , NaBr , NaJ , KHSO_4 , H_2SO_4 , HBr , NH_3 (р-р)) в процессах ионизации при различных температурах (Т) и давлениях (Р) [1, 2]; при этом было установлено, что при высоких температурах и сравнительно низких плотностях растворов, эти различные растворяющиеся вещества становятся очень слабыми электролитами, в противоположность их поведению как сильных электролитов [за исключением NH_3 (р-р)] при низких температурах [1, 2, 5]. Кроме того, было обнаружено, что подвижность ионов возрастает в 7-10 раз по сравнению со значениями для 25°C и что она (подвижность) находится в относительно простой, прямо пропорциональной зависимости от плотности растворителя (воды) [7].

Накопление огромных количеств экспериментальных данных, с последующим вычислением констант ионизации, привело к объяснению зависимости ионизации от давления (или плотности) с помощью представлений о полной константе равновесия в уравнении действия масс [3, 8]. При этом растворитель (вода) принимается за реагирующий компонент переменной концентрации (моль/литр) в уравнении ионизации, как, например, для NaCl



$$K^{\circ} = \frac{a_{\text{Na}^+} + a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{NaCl}} \cdot a_{\text{K}_2\text{O}}} = \frac{K}{c_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{K}}}; \quad c_{(\text{раств. в-во})} \rightarrow 0 \quad (2)$$

где K° есть полная константа, K — общепринятая константа, все активности даны в единицах моль/литр, а $a_{\text{K}_2\text{O}}$ превращается в $c_{\text{K}_2\text{O}}$ (моль/литр) при предельном бесконечном разбавлении раствора. Описание равновесия ионизации уравнениями (1) и (2) приводит к появлению члена K° , величина которого по экспериментальным данным не зависит от давления и таким образом является функцией только температуры [8]. Точно так же экспериментально установлено, что K° есть функция только температуры, хотя для некоторых I-I солей (NaCl , NaBr , NaJ) она не зависит также и от температуры в интервале от 300 до 800°C [1, 2e]. Обычно растворитель не рассматривается как реагиру-

щее вещество переменной концентрации и изменение значения общепринятой константы связывается с изменением диэлектрической постоянной (\mathcal{D}) растворителя в соответствии с классическим уравнением Борна. Согласно этой теории логарифм общепринятой константы (вод K) должен быть прямо пропорционален $1/\mathcal{D}$. Однако, в тех случаях, когда величина \mathcal{D} изменяется в очень широком интервале, например, при больших изменениях плотности воды в области надкритических температур и давлений, или при изменении состава смесей диоксан-водных растворителей при низких температурах, данная теория не подтверждается. Напротив, значения логарифма общепринятой константы ($\log K$) изменяются в соответствии с ожидаемым ходом его изменения в выражении полной константы (K^0) [3, 8], и эта новая концепция упрощает описание процессов ионизации электролитов в широких интервалах давлений или концентраций реагирующего растворителя (воды).

Предсказания путем использования полных констант

ИЗЛОЖЕНИЕ КОНЦЕПЦИИ. Уравнение 2 может быть написано в логарифмической форме.

$$\ln K = \ln K^0 + k \ln C_{H_2O} \quad (3)$$

$C \text{ (расв. л. - во)} \rightarrow 0$

из которого следует, что график зависимости $\log K$ от $\log C_{H_2O}$ в соответствии с введенным понятием "полной константы" имеет вид прямой линии с наклоном k и пересекает ординату в точке $\log K^0$. На нижней диаграмме рис.2 приведены графики, иллюстрирующие поведение некоторых электролитов при ионизации по литературным данным многих исследователей, что подтверждает применимость концепции полной константы. Не имеет значения, изменяется ли концентрация воды (сольватирующего растворителя) в зависимости от давления или при добавлении "инертного" органического вещества, диоксана; при этом все равно наблюдается соответствие с уравнениями (1) и (2). Если вместо $\log C_{H_2O}$ взять величину логарифма летучести воды, то его прямолинейная зависимость от $\log K$ для величин $\log K$, показанных на рис.2 (нижний) не соблюдается (см. рис.2, верхний). Сравни-

тельное описание процесса ионизаций с помощью таких параметров представляется более сложным.

ПРОЦЕССЫ ИОНИЗАЦИИ. Экспериментальные данные свидетельствующие о том, что полные константы в основном являются функциями только температуры*, позволяют использовать их при попытке предсказать ионизацию за пределами изученной области. Например, определяя и оценивая значения K^0 и k в уравнениях (1) или (2) и зная зависимость объема H_2O от давления можно получить значения K для многих разных давлений. Таким образом, эти значения K позволяют оценивать долю ионизированных молекул в электролите.

ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМА. Если уравнение (3) продифференцировать по давлению при постоянной температуре, то получаем

$$\left\{ \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right\}_T = k\beta \quad (4)$$

где β есть сжимаемость растворителя (воды). Комбинируя уравнение 4 с хорошо известным уравнением изохоры Вант-Гоффа $(\partial \ln K / \partial p) = -\Delta V / RT$ получаем:

$$\Delta V = -kRT\beta \quad (5)$$

Находя значение ΔV , стандартный объемный эффект реакции, при одном и том же давлении (например 1 бар) рассчитываем значение постоянной K , после чего можно оценить ΔV при других давлениях согласно уравнению (5) [3]. Из таблицы I видно хорошее совпадение значений ΔV , рассчитанных по этому методу, с экспериментально полученными Хэманом и Штаусом IO значениями при давлении 12000 бар для процессов ионизации аммиака в водном растворе. Аналогично, зная значение постоянной k для процессов растворения можно оценить для них значения ΔV .

* Примечание автора

Таблица I.
Объемные эффекты реакции ионизации NH_4OH (водн.)

Давление, бар	ΔV^a , см ³ по литератур. данным	ΔV^b , см ³
I	-28,5	-29,4
2500	-19,0	-18,0
5000	-14,0	-12,3
7500	-10,0	-9,0
10000	-7,0	-7,3

a - из графика зависимости $\ln K$ от P до 10000 бар [10]

b - рассчитано из значений плотности при давлении 1 бар по уравнению $\Delta V = -kRT\beta$

ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ. Используя модифицированное уравнение (5) были оценены перциальные молярные объемы водных растворов хлорида натрия при надкритических давлениях и температурах (при бесконечном разбавлении соли) с тем, чтобы сравнить их с полученными Коупландом, Силверменом и Бенсоном [II] значениями для конечных концентраций, что показано на рис.3. В модифицированном уравнении (рис.3) k' отвечает общему числу молекул воды, окружающих ионы Na^+ и Cl^- ; эта константа была выведена из данных по электропроводности и растворимости, полученных в нашей лаборатории. Интересно отметить, что эти значения, рассчитанные по результатам измерений, не затрагивающих определения плотности (за исключением PVT свойств растворителя), как представляется, согласуются с экстраполированными значениями этих величин, полученных непосредственно из результатов измерения плотности растворов. При температурах свыше 300°C установлено, что k (и k') не зависят ни от температуры (T), ни от давления (P) [I, 2e]. Таким образом, зная только значение k' для данной температуры, можно рассчитать перциальные молярные объемы различных ионных соединений при бесконечном разбавлении в широком интервале T и P.

ОБЩЕПРИНЯТЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. Используя величину полной константы можно предсказать значения большинства общепринятых термодинамических функций для данного электролита в среде растворителя (всегда при бесконечном разбавлении электролита), зная значения полной константы (K^0) и K (что предусматривает полную стехиометрию при равновесии) в широком температурном интервале, а также PVT свойства растворителя (воды) [3]. Благодаря последним работам мы теперь имеем такие значения констант NaCl в интервале от 0 до 800°C , как это показано на кривых рис. 4 [1, 2, 12]. Из этих кривых при данной температуре необходимо получить не только K^0 и K , но также и наклон кривых, $dk/d(1/T)$ и $d \ln K^0/d(1/T)$ [3]. В принципе, зная эти величины и коэффициенты сжимаемости и термического расширения воды при данных T и P , по уравнениям, приведенным в другой работе [3], можно рассчитать общепринятые термодинамические функции, $\Delta G, \Delta H, \Delta S, \Delta V, \Delta E$ (при бесконечном разбавлении электролита). Успех точных расчетов этих функций по данному методу зависит, однако, от точности и тщательности построения кривых, показанных на рисунке 4, и определения PVT свойств воды. В настоящее время наклоны, полученные по этим кривым, возможно недостаточно точны для того, чтобы можно было провести достаточно точные расчеты по этому методу.

Растворимость в водных растворах электролитов при температурах до 350°C

В нашей лаборатории были проведены многочисленные исследования растворимости сульфата кальция, его двух гидратов и других солей в водных растворах электролитов при температурах до 350°C [1] с тем, чтобы (1) проверить справедливость теории Дебая-Хюккеля при высоких температурах, (2) получить константы ионизации кислот ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$) и солей ($\text{MgSO}_4, \text{CaSO}_4$), (3) применить эти результаты к расчетам пределов растворимости CaSO_4 для предотвращения образования накипи на поверхности теплообменников при высаливании воды, (4) получить более достоверные значения температуры перехода $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипса) в CaSO_4 (ангидрит) в целях реконструк-

ции температурных условий отложения солей (например, в районе Мертвого моря) и, наконец, (5) попытаться объяснить процессы растворения в концентрированных электролитах с помощью понятий о взаимодействии растворитель-электролит и равновесий ассоциации электролита. В этих последних исследованиях по растворимости в концентрированных солевых растворах, например при добавлении смесей солей NaNO_3 и Na_2SO_4 , было установлено, что допуская некоторую ассоциацию ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} с образованием CaSO_4^0 , можно получить величину произведения растворимости ($Q_{\text{иср}}$) CaSO_4 , которая зависит только от ионной силы, а не от состава солевой смеси (NaNO_3 и Na_2SO_4) [4]. Однако, когда были получены аналогичные значения растворимости для других водных солевых смесей (ZnNO_3 - ZnSO_4 , ZnCl_2 - Zn_2SO_4 , NaCl - Na_2SO_4), то для них были рассчитаны различные, но вместе с тем постоянные величины $Q_{\text{иср}}$. Мы пока еще не можем удовлетворительно объяснить эти различия на основании элементарного уравнения действия масс. Наша нынешняя программа исследований по растворимости направлена главным образом на понимание этих различий и мы пытаемся найти обобщенный способ представления растворимостей, основанный на равновесиях в системах растворитель-раствор и раствор-раствор.

Заключение

Проведенные в нашей лаборатории исследования по поведению водных растворов электролитов в широком интервале температур (0-800°C) и давлений (1-4000 бар) с целью попытаться найти общие закономерности поведения электролитов, свидетельствуют о пользе некоторых концепций, которые должны представлять значительную ценность для геохимии в смысле предсказания поведения электролитов при ионизации и растворении и их термодинамических функций. Следует, однако, помнить, что эти обобщения применимы только к условиям предельного бесконечного разбавления растворов и что мы еще должны принять во внимание теорию взаимного притяжения ионов и коэффициенты активности, пытаемся предсказать поведение электролитов при средних или высоких концентрациях. В настоящее время в этом направлении достигнут лишь ограниченный успех, и именно концентрированным растворам электролитов должно быть уделено главное внимание при теоретических и экспериментальных исследованиях. Есть надежда, что некоторые из этих способов интерпретации данных о (I) поведении константы ионизации при бесконечном

разбавлении, (2) растворимости отдельных компонентов как функции ионной силы и (3) растворимости CaSO_4 и его гидратов в концентрированных растворах электролитов, поддерживающих постоянную величину ионной силы в конечном счете могут помочь дать всеобъемлющее удовлетворительно описание поведения водных растворов электролитов при высоких концентрациях и в широких интервалах температур и давлений.

Прим. автора. С помощью понятия о полисольватационном равновесии можно показать, что полная константа (K) и величина не являются математически независимыми от давления или концентрации растворителя (Marshall, 1971, подготовлено к печати). Следовательно, по существу, используется лишь термин "константа", а не его смысловое выражение. Однако, вариации этих "констант" в широких интервалах концентрации растворителя недостаточно велики, чтобы их можно было отметить при экспериментальных исследованиях.

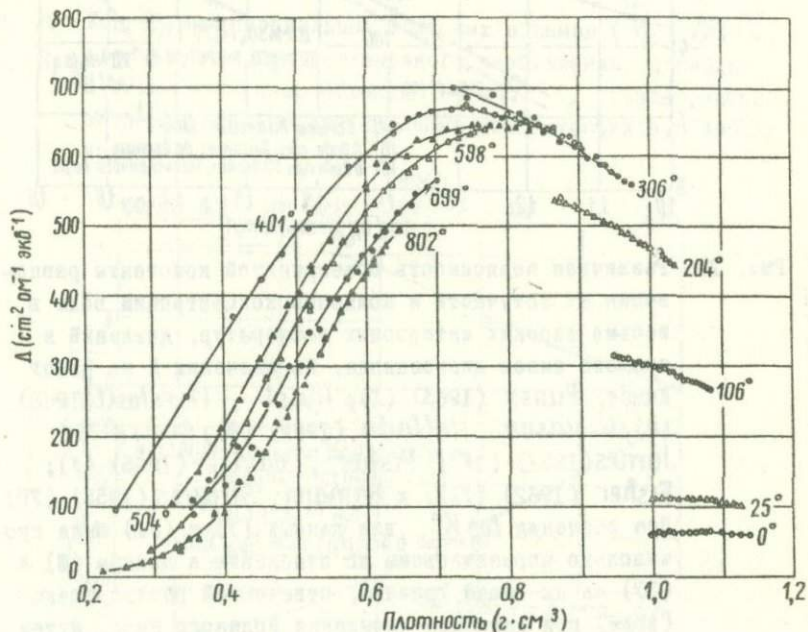


Рис. I. Эквивалентная электропроводность 0,1000M растворов NaCl как функция плотности при различных температурах.

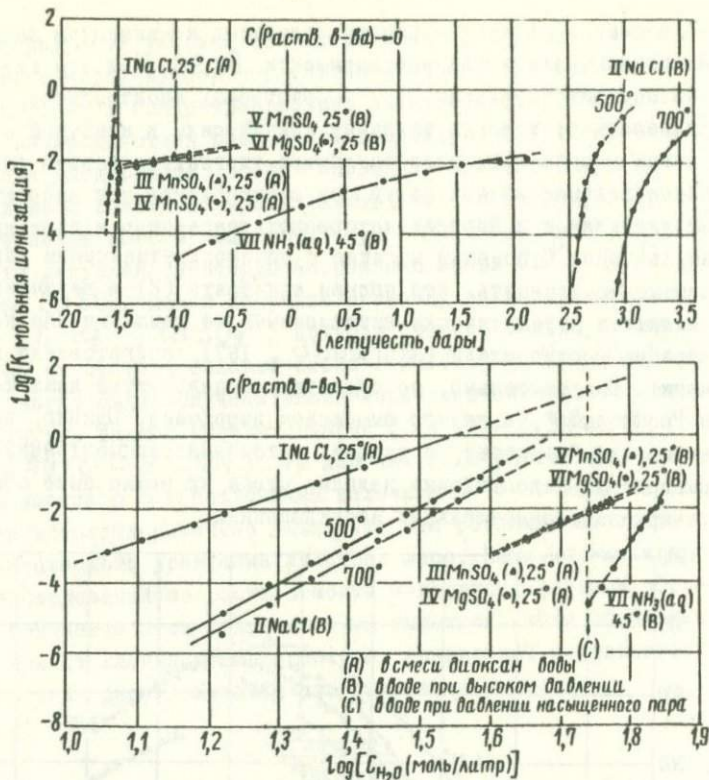


Рис. 2. Различная зависимость общепринятой константы равновесия от летучести и молярной концентрации воды в весьма широких интервалах температур, давлений и составе смеси диоксидов. По значения K из работ Кинзе, Fuoss (1963) (I); Quist, Marshall (1968) (II); Atkinson, Hollada (1962) (III); Dunsmore, James (1951) (IV); Fisher, Davis (1965) (V); Fisher (1962) (VI); и Hamann, Strauss (1955) (VII). Все значения $\log K^\circ$ для данных (V) и (VI) были произвольно нормализованы по отношению к данным (III) и (IV) на их общей границе, отвечающей растворителю (воде) при давлении насыщения водяного пара, путем прибавления 0,24 и 0,13 единиц $\log K^\circ$ к каждому значению (V) и (VI) соответственно. Не рассматривается, какие из групп данных (III и IV) относительно V и VI на этой границе более точны:

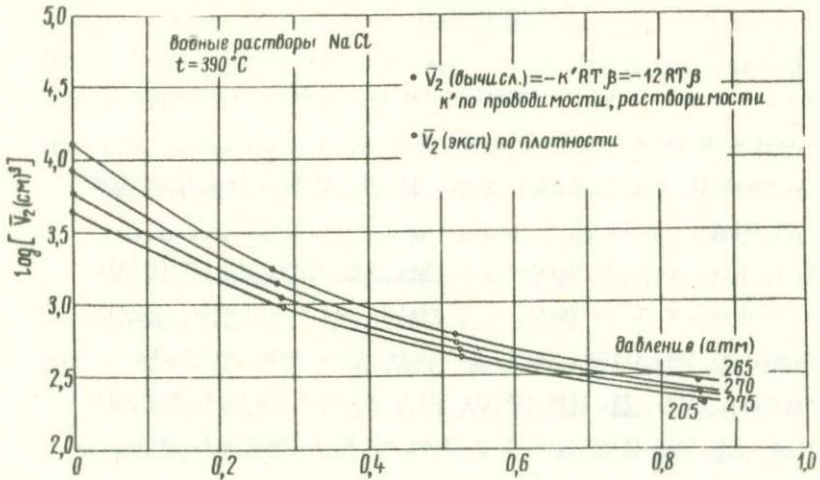


Рис. 3. Корреляция парциальных молярных объемов (\bar{V}_2) $NaCl$, рассчитанных для бесконечного разбавления, с парциальными молярными объемами $NaCl$, определенными экспериментально для конечных концентраций при $390^\circ C$; водные растворы.

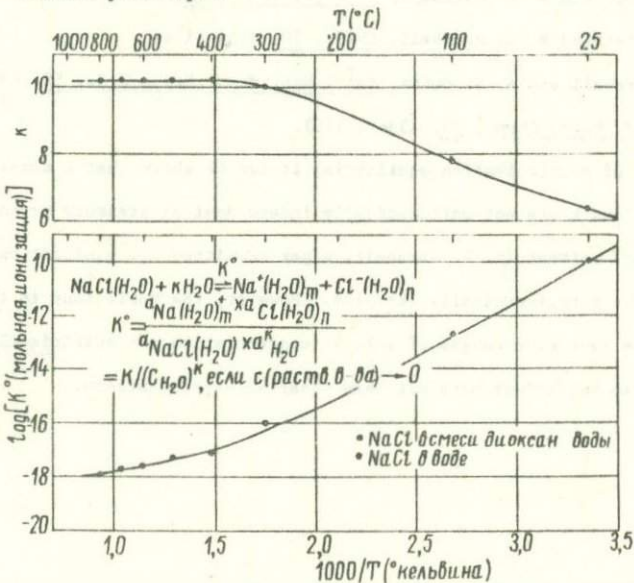


Рис. 4. Зависимость полной молярной константы ионизации (K^0) и Net Charge (κ) от температуры в сольватированных водных растворах хлористого натрия; $25-800^\circ C$.

Литература

- (1) Researches sponsored by the United States Atomic Energy Commission under contract with Union Carbide Corporation.
- (2) W. L. Marshall, Rev. Pure Appl. Chem., 18, 167 (1968); Rec. Chem. Prog., 30, 61 (1969).
- (3) (a) A. S. Quist and W. L. Marshall, J. Chem. Eng. Data, 15, 375 (1970);
(b) A. S. Quist, W. L. Marshall, E. U. Franck, and W. von Osten, J. Phys. Chem., 74, 2241 (1970); (c) L. B. Yeatts, L. A. Dunn, and W. L. Marshall, ibid., 75, 1099 (1971); (d) L. A. Dunn and W. L. Marshall, ibid., 73, 2619 (1969); (e) L. A. Dunn and W. L. Marshall, ibid., 73, 723 (1969).
- (4) W. L. Marshall, J. Phys. Chem., 74, 346 (1970).
- (5) L. B. Yeatts and W. L. Marshall, ibid., 73, 81 (1969).
- (6) E. U. Franck, Z. Phys. Chem., (Frankfurt am Main), 8, 92, 107, 192 (1956).
- (7) A. S. Quist and W. L. Marshall, J. Phys. Chem., 72, 684 (1968).
- (8) A. S. Quist and W. L. Marshall, ibid., 70, 3714 (1966).
- (9) W. L. Marshall and A. S. Quist, Proc. Nat. Acad. Sci., U.S., 58, 901 (1967); J. Phys. Chem., 72, 1536 (1968).
- (10) By means of multisolvation equilibria, it can be shown that a complete constant and k are not mathematically independent of pressure or concentration of solvent (W. L. Marshall, paper submitted for publication (1971)). Hence, the term, essentially, is used. However, the variations in these constants over wide ranges of solvent concentration are sufficiently small that these variations have not been observed experimentally.

- (11) S. D. Hamann and W. Strauss, Trans. Farad. Soc., 51, 1684 (1955).
- (12) C. S. Copeland, J. Silverman, and S. W. Benson, J. Chem. Phys., 21, 12 (1953).
- (13) L. B. Yeatts and W. L. Marshall, J. Phys. Chem., 75, 1099 (1971);
"Electrical Conductances and Ionization Behavior of Sodium Chloride in
Dioxane-Water Solutions at 300°C and Pressures to 4000 Bars," presented
before the 160th U.S. National Meeting of the American Chemical Society,
Chicago, Ill., U.S.A., September 13-18, 1970.
- (14) L. B. Yeatts and W. L. Marshall, "Solubility and Association Equilibria
of Calcium Sulfate at 25°C in Several Aqueous Mixed - Electrolyte Salt
Systems," Presented before the 162nd U.S. National Meeting of the American
Chemical Society, Washington, D. C., U.S.A., September 12-17, 1971.

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ УГОЛЬНОЙ, СЕРОВОДОРОДНОЙ,
БОРНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.

П. А. КРЮКОВ, Л. И. СТАРОСТИНА, С. Я. ТАРАСЕНКО,
Л. А. ПАВЛУК, Б. С. СМОЛЯКОВ, Э. Г. ЛАРИОНОВ.

Институт неорганической химии Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск, СССР

Для оценки степени диссоциации слабых кислот в природных водах, главным образом минеральных и океанических, давно уже был разработан комплекс методов, включающих с одной стороны аналитические определения содержания этих кислот и измерения величин pH вод, с другой — расчет соотношения различных форм этих кислот, основанный на использовании значений констант их диссоциации и стехиометрических соотношений, получаемых из аналитических данных.

Однако, при распространении этих методов на воды, имеющие высокую температуру, особенно выше $100^{\circ}C$, возникают значительные трудности, связанные с отбором представительных проб воды, с определением в них неустойчивых компонентов, с измерением величин pH и со стандартизацией их шкалы в области высоких температур, а также с необходимостью располагать для расчета форм нахождения слабых кислот значениями констант их ионизации при соответствующих высоких температурах. Вместе с тем только решение всех перечисленных задач может обеспечить получение данных, необходимых для характеристики состояния слабых кислот в высокотермальных водах.

В настоящее время вопросы, относящиеся к методике отбора проб горячих и перегретых вод и их анализа, уже находят свое решение. В частности были разработаны методы отбора проб воды из геотермальных скважин с температурой выше $100^{\circ}C$ и термальных углекислых минеральных вод, а также определения в этих пробах общего содержания угольной кислоты (Крюков, Ларионов, 1970; Крюков, Заводнов, 1961).

Были также разработаны методы измерения pH при висо-

ких температурах с водородным (Перковец, Крюков, 1968) и со стеклянным (Крюков, Старостина, 1970) электродами. Метод водородного электрода был использован для получения значений pH стандартных буферных растворов, а также ионного произведения воды при температурах до $150^{\circ}C$. Метод стеклянного электрода был разработан как в лабораторном варианте, так и применительно к измерениям величин pH природных вод в условиях, соответствующих их естественному состоянию, в том числе в водах скважин геотермальных месторождений. Необходимо подчеркнуть, что измерение должно входить в оптимальный минимум экспериментально определяемых параметров щелочно-кислотного состояния вод, поскольку это измерение является пока практически единственным выполнимым *in situ*, без нарушения естественного состояния.

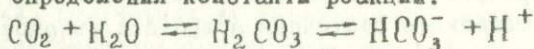
Эти разработки позволили подойти вплотную к изучению кислотно-основного состояния природных высокотермальных вод и повысили актуальность задачи определения констант ионизации интересных в геохимическом отношении слабых кислот. Вместе с тем они дали возможность использования для определения констант ионизации кислот при повышенных температурах потенциометрического метода, который является наиболее употребительным при обычных температурах, но для высокотемпературных измерений констант ионизации, во всяком случае выше 90° , не применялся.

Методика определения констант ионизации угольной, сероводородной и борной кислот была основана на измерениях э.д.с. ячеек со стеклянным или водородным электродами в цепях с жидкостным соединением или без него. В цепях с жидкостным соединением использовались хлорталлиевые вспомогательные полуэлементы, в цепях без жидкостного соединения — хлорсеребряный электрод и стеклянный электрод с натриевой функцией. Ячейки монтировались в автоклавах, оборудованных внутренним нагревателем и магнитной мешалкой. Тип примененной ячейки, а также детали конструкции автоклава, определялись особенностями исследуемой системы (возможность применения тех или других электродов, необходимость соз-

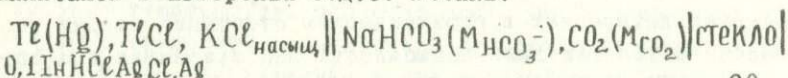
дания контролируемой атмосферы, измерения давления и т.д.).

Для определения первой константы ионизации угольной кислоты был применен автоклав, имеющий приспособления для измерения давления в газовой фазе, для ввода и вывода газа и для отбора проб жидкой фазы. Предварительно с помощью этого автоклава были определены коэффициенты растворимости угольной кислоты при температурах до 150°C, значения которых использовались для вычисления концентрации растворенной CO_2 в опытах по определению константы ионизации. Кроме того в автоклаве были смонтированы высокотемпературный стеклянный электрод и выносной хлорталлеивый полуэлемент (Крюков и Старостина, 1970), а также термopара, включенная в схему изодромного регулятора температуры.

Метод определения константы реакции:



включался в измерении э.д.с. ячейки:



и общего давления в автоклаве. Парциальное давление CO_2 вычислялось по разности между общим давлением и упругостью пара воды при данной температуре и по нему вычислялась концентрация угольной кислоты в растворе. Концентрация NaHCO_3 задавалась в пределах 0.005 - 0.07 м/л. Атмосфера CO_2 создавалась длительным пропусканием газа через автоклав, который затем герметизировался.

Значение константы ионизации вычислялось по формуле:

$$K_{\text{aCO}_2} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{HCO}_3^-} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{CO}_2} \cdot \gamma_{\text{CO}_2}}$$

Величина термодинамической константы ионизации - K_{aCO_2} находилась графической экстраполяцией значений кажущейся константы rK_{CO_2} на нулевую ионную силу по бикарбонату натрия. Обработка результатов по методу наименьших квадратов привела к следующему выражению температурной зависимости константы ионизации:

$$pK_{aCO_2} = \frac{2416,1}{T} - 8,375 + 0,02225T,$$

откуда температура максимальной ионизации кислоты находится равной 56,5°C.

Полученные результаты приведены в таблице I, вместе с другими имеющимися данными и показывают хорошее с ними согласие.

 pK_{aCO_2}

Таблица I.

Авторы	$t^{\circ}C$					
	50	70	100	125	150	156
Данная работа	6,29	6,30	6,40	6,55	6,75	
Harned, Daves [†] (1943)	6,28					
Рыженко ^{**} (1963)			6,47			6,81
Наумов, Рыженко, Ходаковский (1971) ^{***}	(6,31)		(6,41)		(6,71)	

[†] Потенциометрический метод. ^{**} Кондуктометрический метод.

^{***} Расчетные данные.

Для определения второй константы ионизации угольной кислоты применялись ячейки без жидкостного соединения с водородным электродом, отличавшиеся в двух сериях опытов тем, что в одной в качестве полуэлемента сравнения использовался хлорсеребряный электрод, в другой - стеклянный электрод с натриевой функцией. Аппаратура и общая методика измерений были применены те же, что и в работах по стандартизации шкалы pH при высоких температурах с помощью водородного электрода (Перковец и Крюков, 1968).

В первой серии опытов значение термодинамической константы ионизации:

$$K_{\text{aHCO}_3^-} = \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{HCO}_3^-} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}$$

определялась из измерений величины э.д.с. ячейки

Pt, H₂/Na₂CO₃ (m₁), NaHCO₃ (m₂), NaCl (m₃)/AgCl, Ag

по уравнению:

$$-E_{\text{ж}} K_{\text{aHCO}_3^-} = (E - E_0) \frac{F}{2,3RT} + E_{\text{ж}} \frac{m_{\text{HCO}_3^-} \cdot m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{CO}_3^{2-}}} + E_{\text{ж}} \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

причем учитывался гидролиз ионов CO₃²⁻ и значения константы ионизации находились методом последовательных приближений. Поскольку гидролиз сказывается тем больше, чем выше температура, постоянство значений $-E_{\text{ж}} K_{\text{HCO}_3^-}$ с повышением температуры достигается при большем числе приближений. Термодинамические значения константы ионизации получались экстраполяцией значений кажущихся констант ионизации на нулевую ионную силу.

Во второй серии опытов вторая константа ионизации угольной кислоты определялась из измерений э.д.с. ячейки:

Pt, H₂/Na₂CO₃ (m₁), NaHCO₃ (m₂), NaCl (m₃) | стекло | NaCl, AgCl, Ag

в которой роль полуэлемента сравнения выполнял стеклянный электрод с натриевой функцией. Эти измерения были выполнены в связи с тем, что надежность функционирования хлорсеребряного электрода при температурах до 150°C в карбонатных растворах, имеющих довольно высокие значения pH, внушала сомнение. Несмотря на то, что для каждого опыта применялся заново изготовленный хлорсеребряный электрод, внешний вид их после нагревания при высоких температурах менялся. С другой стороны было установлено, что стеклянные электроды с натриевой функцией, в которых внутренние хлорсеребряные электроды находятся в нейтральном растворе хлористого натрия, функционируют удовлетворительно и при высоких температурах (Lietzke, Stoughton et al., 1961). Это обстоятельство было проверено, в частности, электродов сравнения для измерения pH боратного и фосфатного буферных растворов при температурах до 150°C.

Значения термодинамической константы ионизации вычис-

$pK_{\text{aHCO}_3^-}$

Таблица 2.

Авторы	$t^{\circ}\text{C}$											
	25	50	60	70	75	80	90	100	125	150	156	
Данная работа Pt, H ₂ - AgCl, Ag	10,31	10,15			10,07			10,08		10,23		
Pt, H ₂ - стекло NaCl, AgCl, Ag	10,34	10,21			10,11		10,20	10,36	10,46			
Нарнед, Scholes (1941) ^{x)}	10,331	10,172										
Чута и Штрафельда (1955) ^{x)}			10,179	10,153		10,142	10,14					
Рыженко(1963) ^{xx)}								10,136				10,41
Наумов, Рыженко, Кодаковский(1971)	(10,33)	(10,18)					(10,14)		(10,34)			

x) Потенциометрический метод

xx) Кондуктометрический метод

() Расчетные данные

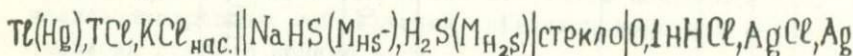
длалось из уравнения:

$$pK_{\text{HCO}_3^-} = (E - E_0) \frac{F}{2,3RT} + \lg \frac{m_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot m_{\text{Na}^+}} + \lg \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{Na}^+}}$$

Полученные обоими методами результаты определения второй константы ионизации угольной кислоты, вместе с данными других авторов, приведены в таблице 2.

Первая константа ионизации сероводородной кислоты определялась тем же методом, что и первая константа угольной кислоты, с тем отличием, что концентрация растворенного сероводорода находилась анализом проб жидкой фазы, отбравшихся из автоклава в отдельных опытах для каждой заданной температуры.

Измерялась э.д.с. ячейки:



Раствор $\text{NaHS} - \text{H}_2\text{S}$ получался избыточной нейтрализацией сероводородом раствора NaOH , помещавшегося в автоклав. Все операции проводились в атмосфере аргона с предосторожностями против проникновения кислорода и угольной кислоты.

Константа ионизации рассчитывалась по формуле:

$$K_{\text{aH}_2\text{S}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{HS}^-} \cdot \gamma_{\text{HS}^-}}{m_{\text{H}_2\text{S}}}$$

Коэффициент активности ионов HS^- вычислялся по формуле Дебая и Хюккеля и величина $pK_{\text{aH}_2\text{S}}$ находилась графической экстраполяцией на нулевую ионную силу.

Полученные значения $pK_{\text{aH}_2\text{S}}$ и имеющиеся литературные данные (экспериментальные до 90°C и расчетные для более высоких температур) приведены в таблице 3.

Зависимость $pK_{\text{aH}_2\text{S}}$ от температуры выражается уравнением:

$$pK_{\text{aH}_2\text{S}} = \frac{2718,3}{T} - 7,715 + 0,0184T$$

Температура максимума ионизации равна 107°C .

$pK_a H_2B$

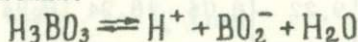
Авторы	$t^{\circ}C$						
	25	45	50	90	100	125	150
Данная работа	6,88		6,62	6,43	6,42	6,43	6,51
Головин 1959 ^{*)}	6,79	6,54					
Ellis, Mileston (1967) ^{**)}	7,02 (22 ^o)			6,56			
Дьячкова, Хо- даковский (1968) ^{***)}	6,94		(6,70)		(6,49)		(6,70)

*) Потенциометрический метод.

**) Спектрофотометрический метод

***) Расчетные данные.

Для определения константы ионизации борной кислоты, диссоциирующей по уравнению:

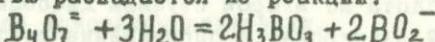


исследовались ячейки с водородным электродом без жидкостного соединения:

Pt, H₂ | H₃BO₃ (m₁), BO₂⁻ (m₂), NaCl (m₃) AgCl, Ag и

Pt, H₂ | H₃BO₃ (m₁), BO₂⁻ (m₂), NaCl (m₃) стекло | m NaCl, AgCl, Ag

Боратная буферная система в этих ячейках готовилась растворением тетрабората натрия, имея ввиду, что, согласно Owen (1934) и Mapov, De Lollis et al., (1944), тетраборатный ион полностью распадается по реакции:



Соответственно величины термодинамических констант ионизации вычислялись по уравнениям:

$$pK_{aH_3BO_3} = (E_1 - E_1^0) \frac{F}{2,3RT} + \lg \frac{m_{H_3BO_3}}{m_{BO_2^-}} + \lg m_{ce^-} + \lg \frac{\gamma_{ce^-}}{\gamma_{BO_2^-}}$$

$$pK_{aH_3BO_3} = (E_2 - E_2^0) \frac{F}{2,3RT} + \lg \frac{m_{H_3BO_3}}{m_{BO_2^-}} - \lg m_{Na^+} + \lg \frac{1}{\gamma_{BO_2^-} \cdot \gamma_{Na^+}};$$

причем учитывался гидролиз ионов BO_2^- и значение $-\lg pK_{H_3BO_3}$ экстраполировалось на нулевую ионную силу.

Результаты представлены в таблице 4. Для этой кислоты ни экспериментальных, ни расчетных данных для температур выше $50^\circ C$ не имелось.

$pK_{aH_3BO_3}$

Таблица 4.

Авторы	$t^\circ C$					
	25	50	75	100	125	150
Данная работа $Pt, H_2 - AgCl, Ag$	9,23	9,09	9,00	8,95	9,02	9,12
Pt, H_2 (стекло) $NaCl, AgCl, Ag$	9,22	8,06	8,94	8,94	8,99	9,17
Owen (1934) [*]	9,237	9,079				
Manov, De Lollis et al. (1944) [*]	9,234	9,077				

^{*}) Потенциометрический метод.

Серная кислота по второй ступени диссоциирует как умеренно слабый электролит и определение соответствующей константы ионизации представляет больше трудностей, чем для более слабых кислот. Из имеющихся для этой кислоты данных наиболее точными считаются полученные Klotz and Singleterry (1940) в интервале температур от 5 до $55^\circ C$ спектрофотометрическим методом. В нашей лаборатории (Павлюк, Смоляков и др., 1969) спектрофотометрический метод был разработан применительно к измерениям некоторых буферных растворов при температурах до $175^\circ C$ и

и его испытание показало хорошую сходимость с данными, полученными независимым потенциометрическим методом. При этом была установлена также согласованность с другим независимым методом - кондуктометрическим, поскольку использованные значения констант ионизации индикатора (2,6-динитрофенола) были получены методом электропроводности. Этот индикатор и был применен для определения второй константы ионизации серной кислоты в интервале температур от 25 до 175°C.

Устройство для спектрофотометрических измерений при высоких температурах представляет собой термостатированный блок с тремя кюветами, являющийся приставкой к спектрофотометру СФ-4. Кюветы футерованы платиной, окна изготовлены из лейкосапфира.

pH буферной системы из сульфатных и гидросульфатных ионов определяется выражением:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{aHSO}_4^-} + \lg \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{HSO}_4^-}} + \lg \frac{f_{\text{SO}_4^{2-}}}{f_{\text{HSO}_4^-}}$$

а в равновесии с добавленным одноцветным индикатором также уравнением:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{aинд}} + \lg \frac{d}{1-d} + \lg f_{\text{инд}^-},$$

где d - степень ионизации индикатора, определяемая по оптической плотности раствора.

Исследуемые растворы готовились из серной кислоты, нейтрализованной на 3/4 гидроокисью натрия. Равновесные концентрации ионов HSO_4^- и SO_4^{2-} находились по уравнениям материального баланса последовательным приближением. Кроме того метод последовательных приближений применялся для вычисления ионной силы раствора и уточнения коэффициентов активности, после чего вычислялось более точное значение константы ионизации.

Полученные данные приведены в таблице 5. Они находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными и расчетными данными других авторов.

Таблица 5.

 $\rho_{\text{KанSO}_4^-}$

Авторы	$t^{\circ}\text{C}$						
	25	50	75	100	125	150	175
Данная ра- бота	1,993	2,318	2,661	3,020	3,391	3,772	4,161
Klots, Single- terry (1940) ^{*)}	1,988	2,318	2,677	3,059	3,460	3,876	
Lietzre, Stroughton et al., (1961) ^{**)}	1,987	2,301	2,636	2,987	3,352	3,728	4,113
Наумов, Рыженко, Ходаковс- кий (1971) ^{***)}	1,95	2,29		3,00		3,74	

*) Спектрофотометрические данные.

**) из растворимости сернистого серебра;

***) расчетные данные.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Головин Ф.И., 1959. Термодинамическая константа первой ступени диссоциации сероводородной кислоты в водных растворах при различных температурах. Гидрохимические материалы 29, 179-194.

Дьячкова И.Б., Ходаковский И.Л., 1968. Термодинамические равновесия в системах $S-H_2O$, $Se-H_2O$, $Te-H_2O$ в интервале температур 25-300°C и их геохимические интерпретации. Геохимия, II, 1358-1375.

Ellis A.J., Milestone N.B., 1967. The ionisation constants of hydrogen sulphide from 20 to 90°C. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 31, 615-620

Klotz I.M., Singleterry C.R., 1940. Theses, University of Chicago.

(цит. по: Робинсон Р., Стокс Р., 1963. Растворы электролитов. Изд. иностр.литерат., М., стр. 443).

Крюков П.А. и Заводнов С.С., 1961. К методике определения общего содержания угольной кислоты в минеральных водах. Гидрохимические материалы, 34, 114-118.

Крюков П.А., Ларионов Э.Г., Старостина Л.И., 1968. Методика опробования геотермальных скважин в отношении условий зарастания карбонатом кальция. ВИНТИ, Деп., №245.

Крюков П.А., Старостина Л.И., 1970. Методика измерения со стеклянным электродом при повышенных температурах. Изв. Сибирского отд. АН СССР, сер.хим. № 7, 3, 27-36.

Lietske M.H., Stroughton R.W., Young T.F., 1961. The bisulphate acid constant from 25 to 225°C as computed from solubility data. *J. Phys. Chem.*, 65, 2247-2249

Manov.G., DeLollis N.J., Acree S.F., 1944. Ionization constant of boric acid and the pH of certain borax-chloride buffer solutions from 0°C to 60°C. *J. Res. National Bureau of Standards*, 33, 297-306

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л., 1971. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, М., 239 стр.

Owen B.V., 1934. The dissociation constant of boric acid from 10° to 50°C. J.Amer.Chem.Soc., 56, 1695-1697

Павлюк Л.А., Смоляков Б.С., Крюков П.А., 1969. Спектрофотометрическое определение величин pH некоторых буферных растворов при повышенных температурах. Изв. Сибирского отд. АН СССР, сер.хим., № 7, 3, 13-18.

Перковец В.Д., Крюков П.А., 1968. Стандартизация величин pH буферных растворов при температурах до 150°C. Измерения в цепях без переноса. Изв.Сибирского отд. АН СССР, сер.хим., № 4, 6, 22-30.

Рыженко Б.Н., 1963. Определение констант ионизации угольной кислоты и расчет гидролиза CO_3^{2-} и HCO_3^- - ионов при повышенных температурах. Геохимия, № 2, 137-148.

Тарасенко С.Я., Жилин А.А., Крюков П.А., Шульц М.М., Парфенов А.И., 1969. Исследование натриевой функции стеклянных электродов при повышенных температурах. ВИНТИ, № 1237, Деп., 13 стр.

Harned H.S., Davis R., 1943. The ionisation constant of carbonic acid in water and solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50°. J.Am.Chem. Soc., 65, 2030-2037

Harned H.S., Sholes S.R., 1941. The ionization constant of HCO_3^- from 0 to 50°. J.Am.Chem.Soc., 63, 1706-1709

СЖИМАЕМОСТЬ ПРИ ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

Б.Н. РЫЖЕНКО, В.А. ЧЕРНУШЕВИЧ

Кафедра геохимии МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Академии Наук СССР, Москва, СССР.

Влияние температуры и давления на процесс электролитической диссоциации важно для количественной оценки форм существования растворенных веществ в высокотемпературных водных растворах.

Экспериментальные исследования электролитической диссоциации минеральных кислот, солей, оснований и воды, выполненные в широком диапазоне температур от 0 до 800°C и давлений от 1 до 5000 бар, показали ряд общих для всех веществ закономерностей.

1. С ростом температуры и давления по кривой двухфазного равновесия (жидкость-пар) воды константы электролитической диссоциации проходят через максимум, величина и температура которого определяются природой вещества. Для некоторых веществ максимум не реализуется, так как находится ниже 0°C.

2. С ростом температуры выше критической температуры воды (при постоянном давлении) константы электролитической диссоциации исследованных веществ уменьшаются.

3. С ростом давления (для всех изотерм) константы электролитической диссоциации исследованных веществ увеличиваются.

Влияние температуры (при постоянном давлении) на процесс электролитической диссоциации описывается термодинамическими уравнениями:

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^{\circ}}{\partial T}\right)_p = -RT \left(\frac{\partial \ln K^{\circ}}{\partial T}\right)_p = -\Delta \bar{S}^{\circ} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta \bar{G}^{\circ}}{\partial T^2}\right)_p = -RT \left(\frac{\partial^2 \ln K^{\circ}}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial \Delta \bar{S}^{\circ}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta \bar{C}_p^{\circ}}{T} \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^{\circ}}{\partial T^{-1}}\right)_p = -\frac{\Delta \bar{H}^{\circ}}{R} \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln K^0}{\partial (T^{-1})^2}\right)_p = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \Delta \bar{H}^0}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta \bar{C}_p^0}{R} \quad (4)$$

где $\Delta \bar{G}^0$ - стандартное изменение свободной энергии Гиббса процесса электролитической диссоциации,

$\Delta \bar{H}^0$ - стандартное изменение энтальпии процесса,

$\Delta \bar{S}^0$ - стандартное изменение энтропии процесса,

$\Delta \bar{C}_p^0$ - стандартное изменение теплоемкости при процессе,

K^0 - термодинамическая константа равновесия процесса,

T - абсолютная температура.

Общие закономерности влияния температуры на процесс электролитической диссоциации обсуждены в обзорной работе, Ходаковский, Рыженко и др. (1968) и в работе, Ходаковский (1969).

Полагая $\Delta \bar{C}_p^0$ постоянной величиной, вычисляемой на основе корреляционного уравнения между \bar{S}^0 и \bar{C}_p^0 растворенных веществ, Ходаковский (1969), мы имеем возможность рассчитать величину константы электролитической диссоциации при температурах и давлениях по двухфазовой границе (жидкость-пар) воды. При наличии величины энтальпии и константы электролитической диссоциации при одной температуре предсказываемые величины констант диссоциации на двухфазовой границе имеют погрешность, соизмеримую с погрешностью экспериментального определения.

При наличии величины только энтальпии или только константы электролитической диссоциации можно воспользоваться эмпирическим правилом, которое позволяет правильно предсказать характер изменения величины константы, но с большой погрешностью:

$$\Delta \bar{S}_{298}^0 = -19 \pm 3 \text{ кал/моль.град} \text{ и } \Delta \bar{C}_p^0_{298} = 61,4 \pm 5 \text{ кал/моль.град}$$

для диссоциации кислот по первой ступени,

$$\Delta \bar{S}_{298}^0 = -30 \pm 3 \text{ кал/моль.град} \text{ и } \Delta \bar{C}_p^0_{298} = -54,4 \pm 5 \text{ кал/моль.град}$$

для кислот по второй ступени,

$$\Delta \bar{S}_{298}^0 = -41 \pm 3 \text{ кал/моль.град} \text{ и } \Delta \bar{C}_p^0_{298} = -47,1 \pm 5 \text{ кал/моль.град}$$

для диссоциации кислот по третьей ступени,

$$\Delta \bar{S}_{298}^0 = -52 \pm 5 \text{ кал/моль.град} \text{ и } \Delta \bar{C}_p^0_{298} = -39,7 \pm 5 \text{ кал/моль.град}$$

для диссоциации кислот по четвертой ступени.

Влияние давления (при постоянной температуре) на процесс электролитической диссоциации веществ описывается термодинамическими уравнениями:

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^{\circ}}{\partial P}\right)_T = -RT \left(\frac{\partial \ln K^{\circ}}{\partial P}\right)_T = \Delta \bar{V}^{\circ} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta \bar{G}^{\circ}}{\partial P^2}\right)_T = -RT \left(\frac{\partial^2 \ln K^{\circ}}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta \bar{V}^{\circ}}{\partial P}\right)_T = -\Delta \bar{K}^{\circ} \quad (6)$$

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta \bar{V}^{\circ}}{\partial P}\right)_T}{\Delta \bar{V}^{\circ}} = \frac{-RT \left(\frac{\partial^2 \ln K^{\circ}}{\partial P^2}\right)_T}{-RT \left(\frac{\partial \ln K^{\circ}}{\partial P}\right)_T} = -\frac{\Delta \bar{K}^{\circ}}{\Delta \bar{V}^{\circ}} = -\Delta \bar{\beta}^{\circ} \quad (7)$$

где $\Delta \bar{V}^{\circ}$ - стандартное изменение объема процесса электролитической диссоциации,

$\Delta \bar{K}^{\circ}$ - стандартное изменение изотермической сжимаемости,

$\Delta \bar{\beta}^{\circ}$ - стандартное изменение изотермического коэффициента сжимаемости процесса,

P - давление.

Поскольку объем является функцией не только давления, но и температуры, вводятся функции:

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{V}^{\circ}}{\partial T}\right)_P = \Delta \bar{E}^{\circ} \quad (8)$$

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta \bar{V}^{\circ}}{\partial T}\right)_P}{\Delta \bar{V}^{\circ}} = \Delta \bar{\alpha}^{\circ} \quad (9)$$

где $\Delta \bar{E}^{\circ}$ - стандартное изменение изобарической расширяемости,

$\Delta \bar{\alpha}^{\circ}$ - стандартное изменение коэффициента изобарической расширяемости процесса.

Общие закономерности влияния давления на процесс электролитической диссоциации в водных растворах обсуждались в ряде работ. В работе Owen, Brinkley (1941) из величины парциальных молярных объемов электролитов определены при 25°C и 1 атм для угольной кислоты $\Delta \bar{V}_I^{\circ} = -29 \text{ см}^3/\text{моль}$ (первая ступень), $\Delta \bar{V}_I^{\circ} = -27,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\Delta \bar{K}^{\circ} = -87,10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{бар}$ (вторая ступень), для уксусной кислоты $\Delta \bar{V}_I^{\circ} = -9,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\Delta \bar{K}^{\circ} = -17,10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{бар}$; для воды при 1 атм и различных температурах $\Delta \bar{V}_I^{\circ} = -26,1 \text{ см}^3/\text{моль}$ (5°), $\Delta \bar{V}_I^{\circ} = -24,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ (15°), $\Delta \bar{V}_I^{\circ} = -21,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ (35°), $\Delta \bar{V}_I^{\circ} = -20,6 \text{ см}^3/\text{моль}$

(45°) и $\bar{V}_I^0 = -23,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\Delta \bar{K}_I^0 = -52, 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$ бар при 25°С. Полагая величину $\Delta \bar{K}^0$ зависящей от давления в соответствии с уравнением Гиббсона $\Delta \bar{K}_P^0 = \Delta \bar{K}_I^0 \left[\frac{B+1}{B+P} \right]^2$,

где B — эмпирическая константа, равная 2996 бар для воды при 25°. Owen, Brinkley (1941) предлагают рассчитать влияние давления на константу электролитической диссоциации по уравнению

$$RT \ln \frac{K_P^0}{K_I^0} = -\Delta \bar{V}_I^0 (P-1) + \Delta \bar{K}_I^0 [(B+1)(P-1) - (B+1)^2 \ln \frac{B+P}{B+1}] \quad (10)$$

Как видно, при $\Delta \bar{V}_I^0 < 0$ величина константы возрастает с давлением:

Данные, полученные для $\Delta \bar{V}_I^0$ электролитической диссоциации воды при различных температурах, натолкнули авторов на мысль: $\Delta \bar{V}_I^0$ может возрасти с температурой так, что при некоторой высокой температуре $\Delta \bar{V}_I^0$ станет > 0 , т.е. давление будет уменьшать константу электролитической диссоциации.

Эта точка зрения об изменении знака $\Delta \bar{V}_I^0$ с отрицательного на положительный не была подтверждена последующими экспериментальными работами. В работе Ellis (1959) высказана мысль, на наш взгляд более правильная, о наличии при докритических температурах максимального отрицательного значения $\Delta \bar{V}^0$ процесса электролитической диссоциации, т.е. изменение изобарической расширяемости процесса электролитической диссоциации $\Delta \bar{E}^0$ в этой точке равно нулю.

В работе Lown, Thirsk и др. (1968) показано, что использование уравнения (10) для оценки влияния давления на электролитическую диссоциацию уксусной кислоты и воды приводит к худшим результатам, чем использование допущения $\Delta \bar{K}^0 = \text{const}$ и соотношения $\frac{\Delta \bar{V}_I^0}{\Delta \bar{K}_I^0} = 4700$ бар, найденного авторами (как среднеарифметическая величина) для многих электролитов при 25° и 1 атм. и в дальнейшем подтвержденного для уксусной кислоты при 25–225°. Величина $\frac{\Delta \bar{V}_I^0}{\Delta \bar{K}_I^0}$, вычисленная из теории Борна, составляет 6800 бар. Эти же авторы показали, что максимум $\Delta \bar{V}^0$ в противоречии с теорией Борна, согласно которой

$$\Delta \bar{G}_{эл}^0 = - \frac{N e^2 z^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (11)$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость воды,
 N - число Авогадро,
 z - заряд частицы,
 r - радиус частицы.

Пренебрегая зависимостью радиуса частиц от давления можно записать

$$\Delta \bar{V}_{эл}^0 = \frac{\partial \Delta \bar{G}_{эл}^0}{\partial P} \approx - \frac{N z^2 e^2}{2r \epsilon^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_T \quad (12)$$

Поскольку $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_T > 0$ и ϵ^2 уменьшается с температурой значительно сильнее, чем $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial P}\right)_T$, то $\Delta \bar{V}_{эл}^0$ - монотонно убывающая функция.

В настоящей работе мы используя экспериментальные данные по электролитической диссоциации веществ при различных температурах и повышенных давлениях, определили изотермические величины $\Delta \bar{V}^0$ и $\Delta \bar{K}^0$ процесса электролитической диссоциации. Список работ, из которых были взяты экспериментальные значения констант электролитической диссоциации, приведены в конце статьи. Для этого экспериментальные изотермические величины pK диссоциации были аппроксимированы степенным рядом $pK = A_0 + A_1 P + A_2 P^2 + A_3 P^3$ со среднеквадратичной погрешностью не более 0,02 для низкотемпературных и 0,2 для высокотемпературных данных. Рассмотрение полученных величин $\Delta \bar{V}^0$ и $\Delta \bar{K}^0$ при различных температурах и давлениях привело нас к выводу об общем характере линейной корреляции между $\Delta \bar{V}^0$ и $\Delta \bar{K}^0$, а следовательно, целесообразности введения величины изменения изотермического коэффициента сжимаемости $\Delta \bar{\beta}^0 = \left(\frac{\partial^2 \ln K^0}{\partial P^2}\right)_T / \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial P}\right)_P$ процесса электролитической диссоциации. Справедливость этого положения может быть подтверждена расчетом величин констант электролитической диссоциации по уравнению (13), которое получено из уравнений (5) и (7) при условии, что $\Delta \bar{\beta}^0$ не зависят от давления.

$$pK = pK^0 + \frac{\Delta \bar{V}^0 (e^{\Delta \bar{\beta}^0 (P_{cm} - P)} - 1)}{\Delta \bar{\beta}^0 \cdot RT \cdot 2.3026} \quad (13)$$

В интервале температур 550-800° результаты расчета и эк-

сперимента совпадают в пределах погрешности опыта. При температурах 400-550° расхождение между рассчитанными и экспериментальными величинами несколько больше.

Найденные для процесса электролитической диссоциации величины изменения изотермического коэффициента сжимаемости имеют следующий общий характер зависимости от температуры: резкое возрастание от $(1,5-2) \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$ при 25° до $(20-40) \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$ при критической температуре воды и монотонное уменьшение с температурой до $(6-10) \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$ при 800°C (табл. 2).

Обычно влияние свойств растворителя на электролитическую диссоциацию веществ изучалось сравнением констант диссоциации в различных растворителях при постоянной температуре. Нам представлялось интересным сравнить диссоциацию электролитов при различных температурах и давлениях в воде, предполагая, что на изменение констант диссоциации влияет, в первую очередь, изменение свойств воды с температурой и давлением.

Если допустить, Глестон (1951), Helgeson (1967), деление $\Delta \bar{G}^\circ$ диссоциации на электростатический и неэлектростатический члены, и согласно уравнению Борна, рассматривать $\Delta \bar{G}_{э}^\circ$ пропорциональным ξ^{-1} , то можно записать

$$\Delta \bar{G}^\circ \text{ диссоциации} = \Delta \bar{G}^\circ \text{ неэл.} + \Delta \bar{G}^\circ \text{ эл.} = \Delta \bar{G}^\circ \text{ неэл.} + \frac{z^2 e^2 N}{2r \epsilon} \quad (14)$$

В табл. 3 представлены уравнения корреляции, максимальное и среднеквадратичное отклонения и коэффициент корреляции для веществ, которые исследованы в широком диапазоне температур и давлений. Высокие коэффициенты корреляции и близкие величины угла наклона $(\frac{z^2 e^2 N}{2r})$ для сходных веществ свидетельствуют в пользу справедливости уравнения (14). Следует отметить, что величины углов наклона приводят к радиусам частиц порядка 0,5 - 2 Å.

Авторы выражают благодарность И.Л. Ходаковскому, Г.Б.Наумову и А.В.Гаранину за обсуждение результатов работы, а также Л.Д.Барсуковой, Ю.В.Шварову, Г.Л.Мельниковой и Н.А.Крепких за помощь в обработке экспериментальных данных.

ВЫВОДЫ

1. Показана целесообразность применения величины изотермического коэффициента сжимаемости процесса электролитической диссоциации $\Delta \bar{\beta}^0 = \left(\frac{\partial^2 \ln K}{\partial P^2} \right)_T / \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T$ для описания влияния давления на этот процесс.

2. Определены величины изотермического коэффициента сжимаемости процесса электролитической диссоциации $\Delta \bar{\beta}^0$ в интервале температур до 800⁰С и давлений до 5 килобар. Показано резкое возрастание $\Delta \bar{\beta}^0$ от комнатных температур к критической температуре воды и затем уменьшение с ростом температуры (рис. 2).

3. Показана линейная корреляция между изменением свободной энергии Гиббса процесса электролитической диссоциации большинства изученных веществ и величиной обратной диэлектрической проницаемости воды в указанном выше интервале температур и давлений (рис.3), что свидетельствует в пользу применимости электростатической теории к высокотемпературным водным растворам.

Таблица I.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин констант электролитической диссоциации кислот при температурах и давлениях по кривой насыщенного пара воды

	Температура, °C						Примечание
	0	25	50	100	150	200	
H ₂ O	I4,94	I4,00	I3,26	I2,27	II,72	II,50	экспериментальные данные ж/ж
	I4,95	I4,00	I3,28	I2,36	II,92	II,82	расчет: $\Delta S^{\circ} = -19$ э.е. $\Delta C_{p}^{\circ} = -61,4$ кал/моль.град.
	I4,94	I4,00	I3,26	I2,24	II,66	II,37	расчет: $RK = 13,998$ $\Delta H^{\circ} = +13,44$ кал/моль
H ₂ CO ₃ (I)	6,58	6,36	6,29	6,44	6,74	7,20	экспериментальные данные ж/ж
	6,62	6,36	6,23	6,26	6,54	7,01	расчет: $\Delta S^{\circ} = -19$ э.е. $\Delta C_{p}^{\circ} = -61,4$ кал/моль.град
	6,53	6,36	6,31	6,41	6,71	7,13	расчет: $RK = 6,359$ $\Delta H^{\circ} = +1,825$ кал/моль
H ₂ CO ₃ (II)	10,63	10,32	10,17	10,12	10,44	10,78	Экспериментальные данные ж/ж
	10,71	10,32	10,07	9,86	9,94	10,22	расчет: $\Delta S^{\circ} = -30$ э.е. $\Delta C_{p}^{\circ} = -54,4$ кал/моль.град
	10,61	10,32	10,14	10,14	10,34	10,71	расчет: $RK = 10,329$ $\Delta H^{\circ} = +3,55$ кал/моль.

Продолжение таблицы I

		Температура, °C					Примечание	
		0	25	50	100	150		200
H ₂ SO ₄ (П)		1,58	1,96	2,30	3,02	3,73	4,49	экспериментальные данные */
		1,58	1,96	2,35	3,18	4,05	4,95	расчет $\Delta S^0 = -30$ э.е. $\Delta Cp^0 = -54,4$ ккал/моль, град
		1,63	1,96	2,29	3,00	3,74	4,51	расчет $RK^0 = 1,98$ $\Delta H^0 = -4,9$ ккал/моль
H ₂ SO ₃ (Г)		1,63	1,76	2,05	2,60	3,46	-	экспериментальные данные */
		1,67	1,76	1,99	2,57	3,28	4,08	расчет $\Delta S^0 = -19$ э.е. $\Delta Cp^0 = -61,4$ ккал/моль, град
		1,63	1,76	2,04	2,70	3,47	4,28	расчет $RK^0 = 1,76$ $\Delta H^0 = -4,16$ ккал/моль
HF		2,96	3,17	3,40	3,86	3,34	4,82	экспериментальные данные */
		3,13	3,17	3,29	3,71	4,30	5,00	расчет $\Delta S^0 = -19$ э.е. $Cp^0 = -61,4$ ккал/моль, град
		2,99	3,17	3,38	3,84	4,33	4,86	расчет $RK^0 = 3,17$ $\Delta H^0 = -3,18$ ккал/моль

*/ Ходаковский, Рыженко и др. (1968)

**/ Перковец (1969)

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и рассчитанных констант электролитической диссоциации NaCl в интервале температур 400-800°C

Плотность ρ (г/см ³)	T=500°C, P _{ст} =610 бар			T=600°C, P _{ст} =935 бар			T=700°C, P _{ст} =1325 бар			T=800°C, P _{ст} =1920 бар		
	rK _{ст} ⁰ = 3,73 $\Delta V_{см}^0 = -905$ см ³ /моль			rK _{ст} ⁰ = 3,93 $\Delta V_{ст}^0 = -620$ см ³ /моль			rK _{ст} ⁰ = 4,01 $\Delta V_{ст}^0 = -490$ см ³ /моль			rK _{ст} ⁰ = 3,6 $\Delta V_{ст}^0 = -380$ см ³ /моль		
	давление (бар)	эксперимент по Quist, Marshall, 1968	расчет по $\Delta \beta^0 = 7,6 \cdot 10^{-4}$ (бар ⁻¹)	давление (бар)	эксперимент по Quist, Marshall, 1968	расчет по $\Delta \beta^0 = 12,7 \cdot 10^{-4}$ (бар ⁻¹)	давление (бар)	эксперимент по Quist, Marshall, 1968	расчет по $\Delta \beta^0 = 7,8 \cdot 10^{-4}$ (бар ⁻¹)	давление (бар)	эксперимент по Quist, Marshall, 1968	расчет по $\Delta \beta^0 = 8,9 \cdot 10^{-4}$ (бар ⁻¹)
0,30	550	4,35	4,05	810	4,71	4,41	1065	4,93	4,77	1300	5,18	5,13
0,35	620	3,63	3,63	930	3,95	3,95	1235	4,17	4,26	1560	4,30	4,38
0,40	695	3,15	3,24	1080	3,37	3,44	1460	3,56	3,67	1835	3,73	3,76
0,45	788	2,69	2,82	1265	2,88	2,93	1715	3,05	3,13	2170	3,21	3,19
0,50	910	2,31	2,36	1480	2,47	2,47	2015	2,64	2,61	2550	2,78	2,71
0,55	1088	1,95	1,85	1750	2,10	2,05	2400	2,26	2,10	3000	2,42	2,31
0,60	1330	1,62	1,36	2095	1,78	1,68	2830	1,94	1,68	3550	2,07	2,01
0,65	1650	1,29	0,97	2525	1,48	1,48	3385	1,64	1,31	4420	1,77	1,75
0,70	2080	0,98	0,70	3090	1,17	1,20	4085	1,36	1,03	-	-	-

Примечания к таблице 2

Величины давлений, соответствующие различным плотностям при температурах 100–800⁰С, были определены по изотермическим разрезам графической интерполяцией результатов, приведенных в работах Вукалович (1967), Kennedy, Holser (1966), Frank, Meier (1966), Frank, Koster (1968), Burnham, Holloway, Davis (1969), Результаты интерполяции представлены для каждой температуры.

При температурах выше 100⁰ за стандартное принято давление насыщенных паров воды при каждой температуре. При температурах выше критической температуры воды принято предложение И.Л.Ходаковского экстраполировать Т-Р-кривую двухфазного равновесия жидкость-пар воды на закритические температуры. Полученные стандартные давления указаны в таблице для каждой температуры.

Таблица 3.

Корреляция между ΔG электролитической диссоциации и величиной, обратной величине диэлектрической проницаемости воды (Уравнение I4).

Вещество	Интервал температур °C	Интервал давлений (бар)	Коэффициенты уравнения (I4)				
			С ⁰ нез.	Наклон 10^3 кДж	Максим. отклонение, кДж	Средне-квартитное отклонение, кДж	Коэффициент корреляции
H ₂ O	0-800	I-3500	72,8	0,973	10,0	4,9	0,995
NH ₄ OH	25-600	I-5000	17,5	1,044	9,1	4,4	0,991
HBr	400-800	400-3500	-33,0	0,716	18,3	7,3	0,977
H ₂ SO ₄	400-700	400-4000	-9,6	0,490	14,4	6,1	0,957
HF	450-650	400-3500	61,1	0,323	22,1	12,8	0,845
HCl	400-700	300-4000	17,2	0,305	20,5	10,1	0,893
KOH	400-700	300-3000	2,3	0,283	14,5	4,7	0,971
KHSO ₄	400-700	320-3500	-5,2	0,345	7,5	3,8	0,966
NaI	400-800	320-3500	-16,9	0,370	5,7	2,3	0,990
NaBr	400-800	600-3500	-10,8	0,351	13,5	4,7	0,982
NaCl	400-800	320-3500	-9,4	0,356	12,7	4,4	0,984
KCl	400-750	320-3500	4,7	0,281	11,4	4,8	0,974
KCl	300-750	500-3500	-14,1	0,244	6,5	3,4	0,903
LiCl	450-750	400-3500	-11,4	0,394	10,6	4,0	0,990
LiCl	300-800	1000-10000	14,4	0,430	6,7	3,1	0,944
HF	0-200	насыщ. пар	-2,24	1,610	0,72	0,57	0,983
H ₂ CO ₃ (I)	0-200	насыщ. пар	13,1	1,804	1,03	0,50	0,999
H ₂ CO ₃ (II)	0-200	насыщ. пар	28,2	2,429	1,02	0,59	0,999
H ₂ SO ₄ (II)	0-200	насыщ. пар	11,9	1,824	0,48	0,34	0,999
D ₂ SO ₄ (II)	0-200	насыщ. пар	-8,66	1,740	0,62	0,49	0,999
HNO ₃	0-200	насыщ. пар	-17,69	0,797	2,83	1,30	0,967

ЛИТЕРАТУРА

- Волосов А.Г., Ходаковский И.Л., Рыженко Б.Н., 1972. Равновесие в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при повышенных температурах. *Геохимия*, 5, 575-592.
- Вукалович М.П., 1967. Теплофизические свойства воды и водяного пара. Изд-во "Машиностроение" М, 160 стр.
- Глестон., 1951. Введение в электрохимию. Изд-во "Иностран. литература", М, 767 стр.
- Крыков П.А., Перковец В.Д., 1969. Константа ионизации воды при температурах до 150°C . Изв. Сиб. отд. АН СССР, серия хим. 7, вып. 3, 9-11.
- Ходаковский И.Л., Рыженко Б.Н., Наумов Г.Б., 1968. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах. Температурная зависимость теплоемкости ионов в водных растворах. *Геохимия*, №12, 1486-1503.
- Ходаковский И.Л., 1969. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах. Энтропии ионов в водных растворах. *Геохимия*, №1, 57-63.
- Burnham C.W., Hollaway J.R., Davis N.F., 1969. The specific volume of water in the range 100-8900 bars, 20° to 900°C . *Amer. J. Sci.*, 267 A, 70-74
- Dobson I.V., Thirsk H.R., 1971. Determination of the ionization constant of water between 100 to 200°C by emf measurements, with some derived thermodynamic quantities. *Electrochimica Acta*, 16, N 2, 315-338
- Dunn L.A., Marshall W.L., 1969. Electrical conductances of sodium iodide and comparative thermodynamic behavior of aqueous sodium halide solutions to 800° and 4000 bars. *J. Phys. Chem.*, 73, N 3, 723-728
- Ellis A.J., Anderson D.W., 1961. The effect of pressure on the first acid dissociation constants of "sulfurous" and phosphoric acids. *J. Chem. Soc.*, 4, 1765-1771

- Ellis A.J., Anderson D.W., 1961. The first acid dissociation constant of hydrogen sulfide at high pressure. J. Chem. Soc., 10, 4678-4680
- Ellis A.J., 1959. Effect of pressure on the first dissociation constant of "carbonic acid". J.Chem.Soc., 12, 3689-3699
- Frank E.U., 1961. Überkritisches Wasser als electrolytisches Lösungsmittel. Angewandte Chemie, B 77, N 10, 309-313
- Helgeson H.C., 1967. Thermodynamics of complex dissociation in aqueous solution at elevated temperatures. J. Phys. Chem., 71, N 10, 3121-3136
- Hepler L.G., 1965. Partial molal volumes of aqueous ions. J. Phys. Chem., 69, N 3, 965-967
- Hamann S.D., 1963. The ionization of water at high pressure. J. Phys. Chem., 67, N 10, 2233-2235
- Hamann S.D., 1957. Physico-chemical effect of pressure. Butterworths.
- Koster H., Frank E.U., 1968. Die dichte von Wasser von 25 bis 600^o und von 5000 bis 10000 bar. Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem., B 72
- Kennedy G.C., Holser U.T., 1966. Relations between pressure, volume and temperature for water. Handbook of Physical constants, ed. S.P.Clark
- Lown D.A., Thirsk H.R., Wynne-Jones L., 1968. Effect pressure on ionization equilibria in water at 25^oC. Trans. Faraday Soc., 64, 2073-2078
- Lown D.A., Thirsk H.R., Wynne-Jones L., 1970. Temperature and pressure dependence of the volume ionization of acetic acid in water from 25 to 225^oC and up to 3000 bars. Trans. Faraday Soc., 66, N 1, 51-56
- Meier S., Frank E.U., 1966. Die Dichte vom Wasser von 200 bis 850 C und von 1000 bis 6000 bar. Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem., B 70, N 6, 639-642

- Owen B.B., Brinkley S.R., 1941. Calculation of the effect of pressure upon ionic equilibria in pure water and in salt solutions. Chem. Rev., 29, N 3, 461-465
- Quist A.S., 1970. The ionization constant of water to 800° and 4000 bars. J. Phys. Chem., 74, N 18, 3396-3402
- Quist A.S., Frank E.U., Jolley H.K., Marshall W.L., 1963. Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. I. The conductances of potassium sulfate-water solutions from 25 to 800° and at pressure up to 4000 bars. J. Phys. Chem., 67, N II, 2453-2459
- Quist A.S., Marshall W.L., 1968. Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800° and at pressures to 4000 bars. J. Phys. Chem., 72, N 2, 684-703
- Quist A.S., Marshall W.L., 1968. Ionization equilibria in ammonia-water solutions to 700° and 4000 bars of pressure. J. Phys. Chem., 72, N 9, 3122-3128
- Ritzert G., Frank E.U., 1968. Elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen bei hohen Temperaturen und Drucken. I. KCl, BaCl₂, Ba(OH)₂ und MgSO₄ bis 750°C und 6 kbar. Ber Bunsen Ges., Phys. Chem., B 72, N 7, 798-804

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ $p-Q$ ТИПА ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ЧИСЛА НЕЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

В.М.Валяшко, М.И.Равич

ИОНХ АН СССР им. Н.С.Курнакова
Москва, СССР

Практически все фазовые равновесия и превращения, возможные в двухкомпонентных системах с летучими, могут быть описаны несколькими вариантами фазовой диаграммы.

Опуская некоторые особенности жидкостных и газовых равновесий, встречающихся в отдельных реальных системах, а также твердофазовые превращения, мы выделяем 4 основные разновидности двойных систем летучий - нелетучий, которым соответствует 4 варианта фазовой диаграммы (рис.1) (Валяшко, 1971). Эти 4 разновидности, сгруппированные попарно, дают два главных типа двойных систем.

В I-й тип объединяются системы, характеризующиеся критическими явлениями только в ненасыщенных растворах (рис.1а, б). Критические кривые в системах I-го типа не пересекаются с кривыми растворимости, двухфазная флюидная область отсутствует. Объединенные в этот тип разновидности систем различаются существованием (подтип "б") или отсутствием (подтип "а") расслаивания в жидких фазах.

Во 2-м типе систем ($p-Q$ тип по Ниггли) критические явления имеют место как в ненасыщенных, так и в насыщенных растворах (рис.1 в,г). Этому соответствует пересечение критических кривых с кривыми растворимости в неинвариантных критических точках p и Q . При температурах между этими точками при любых давлениях сохраняется двухфазное равновесие флюид - твердая фаза. Разновидности двойных систем $p-Q$ типа, так же как в системах I-го типа, характеризуются наличием (подтип "б") или отсутствием (подтип "а") областей расслаивания. В системах $p-Q$ типа трехфазный участок области расслаивания находится в метастабильных условиях.

Принадлежность конкретной системы к указанным разновидностям однозначно устанавливается лишь экспериментально. Однако, замечено, что вероятность образования систем $p - Q$ типа тем выше, чем выше температура плавления летучего компонента, чем больше разница между температурой плавления нелетучего компонента и критической температурой летучего. Если температура плавления нелетучего ниже или равна критической температуре летучего компонента, то возможно образование только систем I-го типа. С водой системы I-го типа образуют вещества, температура плавления которых не превышает $800-1000^{\circ}\text{C}$. Температуры плавления нелетучих компонентов в водных системах $p - Q$ типа не ниже $700-800^{\circ}\text{C}$. Это свидетельствует о том, что большинство природных соединений, являясь весьма тугоплавкими, должны образовывать с водой системы $p - Q$ типа, что и подтверждается экспериментом.

Существование метастабильной области расслаивания в системах $p - Q$ типа может быть обнаружено по $P-T-X$ параметрам высокотемпературного участка кривой растворимости (Бухнер, 1918; Равич, 1970). Судя по известным экспериментальным данным, водные системы $p - Q$ типа как водно-силикатные, так и водно-солевые, принадлежат к подтипу "б" и характеризуются несмесимостью жидких фаз.

Фазовые равновесия в двойных системах $p - Q$ типа детально исследовались нами на примере ряда водно-солевых систем, включая системы $K_2SO_4 - H_2O$; $KLiSO_4 - H_2O$ (Равич и Боровая, 1968; Валяшко и Равич, 1968). В этих системах установлены параметры критических точек p и Q , прослежены участки кривых растворимости, установлено существование метастабильной области расслаивания в пересыщенных растворах. Показано, что отличительной чертой систем этого типа является уменьшение растворимости соли с ростом температуры в присутствии пара, так что вблизи 374°C соль в воде практически не растворяется.

Переходя к более сложным системам с летучими, необходимо отметить работы Смитса (1910, 1913, 1915), Ниттли (1946), Ван Гунста и др. (1963), Заварицкого и Соболева (1961), Николаева и Доливо-Добровольского (1961), в которых обсуждаются

возможные варианты фазовых диаграмм трехкомпонентных систем. В этих исследованиях указывается, что в случае тройных систем, пограничные двойные системы в которых характеризуются критическими явлениями в насыщенных растворах ($p - Q$ типа), принципиальных изменений особенностей фазового равновесия не происходит. В тройных системах сохраняются как критические явления в насыщенных растворах, так и флюидная область. Наши экспериментальные данные по системе $K_2SO_4 - KLiSO_4 - H_2O$ (Равич и Валяшко, 1969) свидетельствуют о существенно ином типе фазовой диаграммы. Совместная растворимость K_2SO_4 и $KLiSO_4$ в присутствии пара непрерывно увеличивается с ростом температуры, достигая при 370° около 50 вес.%, а при $500^\circ C$ 88 вес.% солей (рис.2). Критические явления в эвтонических растворах отсутствуют, так же как и флюидная область (рис.2). Таким образом, соли, образующие с водой двойные системы $p - Q$ типа, присутствуя совместно, ведут себя так же как соединения типа $NaCl$, дающие с водой системы I-го типа. Резкое увеличение концентрации эвтонических растворов, сравнительно с растворимостями тех же солей в отдельности, (рис.3) объясняется переходом метастабильной области расщепления в стабильное состояние при температурах около $370^\circ C$. В результате при этих температурах жидкие растворы, насыщенные K_2SO_4 или $KLiSO_4$ распадаются на два несмешивающихся слоя в присутствии пара. С ростом температуры концентрация легкого слоя уменьшается и несколько выше $374^\circ C$ происходят критические явления между этим раствором и паром. Состав равновесной тяжелой фазы близок к эвтоническому и концентрация этого раствора растет с температурой.

Полученные экспериментальные данные позволяют построить схему полной фазовой диаграммы тройной системы такого типа (рис.4). Отличием этой фазовой диаграммы от имевшейся ранее является переход в пределах тройной системы от равновесий, характеризующихся критическими явлениями в насыщенных растворах, к равновесиям с критическими явлениями в ненасыщенных растворах.

Условно разобьем тройную систему на ряд псевдо-бинарных систем с постоянным летучим компонентом, а состав нелетучего

будет изменяться от одного нелетучего В, через состав эвтектической смеси до другого нелетучего С. Тогда эти "двойные" системы с нелетучими, близкими по составу к чистым компонентам В и С, будут относиться к $p-Q$ типу, а системы с нелетучими промежуточного состава (в том числе система летучий - эвтектическая смесь нелетучих компонентов) будут характеризоваться равновесиями свойственными системам I-го типа.

Построенная схема фазовой диаграммы отвечает не только нашим экспериментальным данным. Результаты исследования Туттла, Фридмана (1950), Мори, Хессельгессера (1954), обнаруживших аналогичное поведение растворимости и расслаивания жидкости в системе $Na_2O - SiO_2 - H_2O$, полностью укладываются в предложенную схему. Однако, об этом можно говорить, если возникающая при повышенных температурах силикатная фаза является жидкостью, а не твердым гидросиликатом натрия, как это утверждают Роу и др (1967).

Сравнение особенностей фазовых равновесий в двойных системах $p-Q$ типа с обнаруженными в тройной системе явлениями указывает, как нам кажется, на важную тенденцию в изменении характера фазовых равновесий, вызванную увеличением числа нелетучих компонентов. Признаки сохранения этой тенденции и при дальнейшем увеличении числа компонентов системы мы видим в следующем:

1. При увеличении числа нелетучих компонентов температура их эвтектики понижается, тем самым приближаясь к критической температуре летучего компонента. Следовательно, увеличивается вероятность осуществления в псевдо-бинарной системе летучий - эвтектическая смесь нелетучих равновесий, отвечающих двойным системам I-го типа.

2. Эвтоническая кривая характеризуется при данной температуре минимальным давлением пара среди всех насыщенных растворов. В то же время эвтонические и эвтектические составы не отличаются экстремальными параметрами критических явлений. Следовательно, при увеличении компонентности системы понижающиеся параметры эвтонических растворов могут оказаться ниже параметров критических явлений в растворах того же состава. Т.е. исчезнут критические явления в растворах насыщенных всеми нелетучими компо-

нентами.

3. Переход метастабильных равновесий в стабильные при увеличении числа компонентов - обычное физико-химическое явление. Реализация этой возможности и переход метастабильной в двойных системах области расслаивания в стабильные равновесия ведет к появлению, наряду с разбавленным раствором и паром, высококонцентрированного раствора в условиях многокомпонентной системы. Наличие стабильной трехфазной области расслаивания свидетельствует об осуществлении в псевдобинарных разрезах равновесий I-го типа.

Таким образом, замеченная на примере тройной системы тенденция, приводящая к сокращению флюидных областей, исчезновению критических явлений в насыщенных растворах, расширению областей несмесимости, должна, по-видимому, сохраняться и в более сложных многокомпонентных системах. Реализация подобных изменений фазовых равновесий весьма вероятное событие и в природных многокомпонентных системах, в особенности, учитывая широкое распространение явлений несмесимости в системах вода - породообразующие силикаты (Смит, 1968). Вопрос может стоять лишь о том, сколь далеко зайдет этот процесс. Будет в реальных системах флюидная область только уменьшаться сравнительно с двойной системой или исчезнет вовсе, расширится только двухфазная область несмесимости или в стабильное состояние перейдет и трехфазный участок области расслаивания.

Все вышесказанное позволяет использовать фазовую диаграмму, учитывающую указанные фазовые переходы, в качестве модельной для анализа последовательности некоторых фазовых превращений в магматических системах. Простейшим видом такой модельной диаграммы является построенная нами фазовая диаграмма тройной системы, состоящей из летучего и двух нелетучих компонентов (Валяшко В.М., Валяшко М.Г.).

Используя Р-Т проекцию фазовой диаграммы и треугольные концентрационные схемы соответствующие дивариантным полям, исследуем пути формирования фаз богатых летучим компонентом при кристаллизации нелетучего в зависимости от исходного состава системы. Предположим при этом, что компонент А - летучие составляющие магматической системы, в основном вода; компонент В - тугоплавкие алюмосиликатные составляющие; компонент С - от-

носителем легкоплавких веществ. Примем, что исходные составы системы обогащены, в основном, тугоплавкими составляющими, концентрация воды мала и постоянна, а содержание легкоплавких веществ варьируется (рис.5).

Первый этап - кристаллизация В из жидкого расплава. Понижение параметров ведет к выделению кристаллов В из всех исходных составов, но раньше всего кристаллизация начинается при минимальном содержании легкоплавких веществ. При дальнейшем понижении температуры и давления в системе и при переходе через моновариантную кривую $Q_{ВТВ}$ (рис.4) пограничной системы, в равновесии с кристаллами В могут находиться два несмешивающихся раствора - флюидный раствор и расплав. При низких содержаниях компонента С, расплав полностью раскристаллизовывается и твердая фаза тугоплавких веществ остается в равновесии с флюидным раствором. Высокие содержания легкоплавких веществ, наоборот, препятствуют отделению флюидной фазы, и кристаллы В остаются в равновесии с эволюционирующим расплавом. При промежуточных исходных составах системы возможно длительное осуществление несмешивающихся растворов. Флюидная фаза сравнительно с расплавом значительно более разбавленный раствор, обогащенный летучей составляющей. Но при высоких температурах и давлениях флюид может нести заметные концентрации нелетучих компонентов и при дальнейшем охлаждении формировать самостоятельную ветвь гидротермальных растворов. Эволюция расплава так же приводит к образованию гидротермального раствора, так как если расплав не раскристаллизовывается полностью, то его состав постепенно обогащается летучими и легкоплавкими веществами.

Флюидный раствор при параметрах близких к критическим для летучего компонента может распадаться на паровую и жидкую фазы. Если же давление в системе выше давления пара, то флюидная фаза непрерывно переходит в жидкий раствор. Концентрация этого раствора существенно ниже, чем раствора возникшего при эволюции расплава. При температурах несколько ниже критической температуры летучего компонента возможно сосуществование кристаллов В с двумя растворами различной концентрации и генезиса. Однако дальнейшее понижение температуры и пересе-

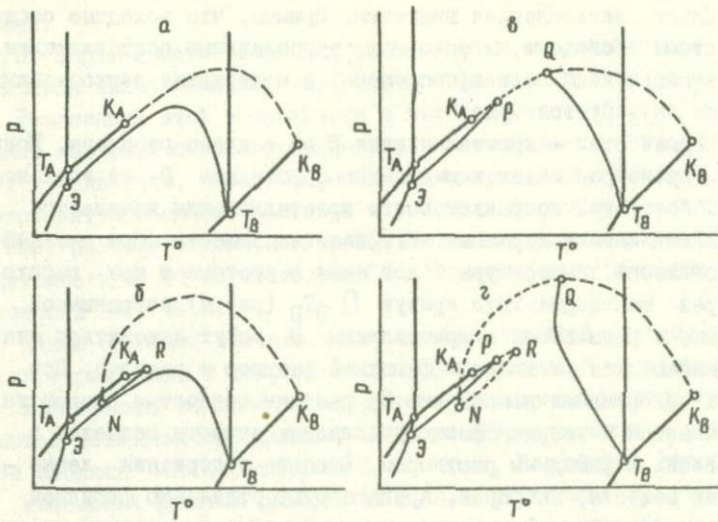


Рис. I. Схемы фазовых диаграмм бинарных систем, состоящих из летучего и нелетучего компонентов.

чение критической кривой расщепления. $Q_B T_B$ ведет к смешению этих растворов и образованию единой водной фазы.

Таким образом, анализ предложенной диаграммы показывает возможность формирования ювенильных гидротерм двумя путями: отделение на высокотемпературных этапах флюидной фазы и эволюция силикатного расплава. Оба эти механизма обсуждались в геологической литературе, однако привлечение в качестве модельной схемы диаграммы тройной системы позволяет установить тесную взаимосвязь этих процессов, возможности их параллельного развития и способность к взаимопереходу в зависимости от состава системы.

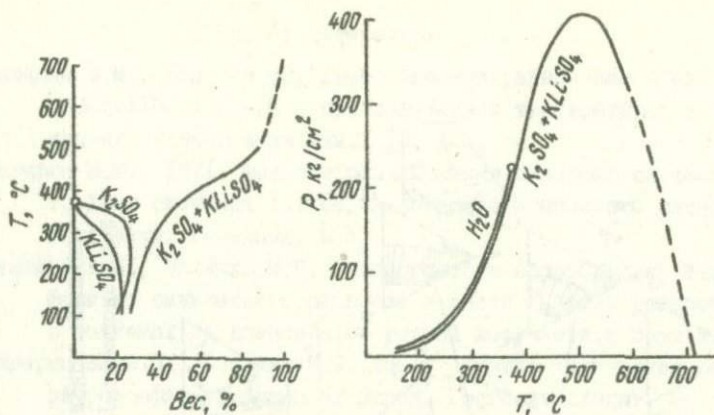


Рис.2. Составы и давления пара эвтонических растворов в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KLiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

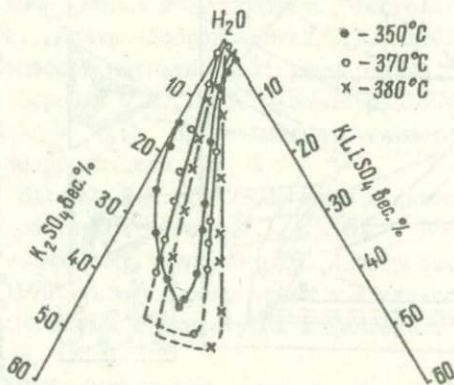


Рис.3. Изотермы растворимости в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KLiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

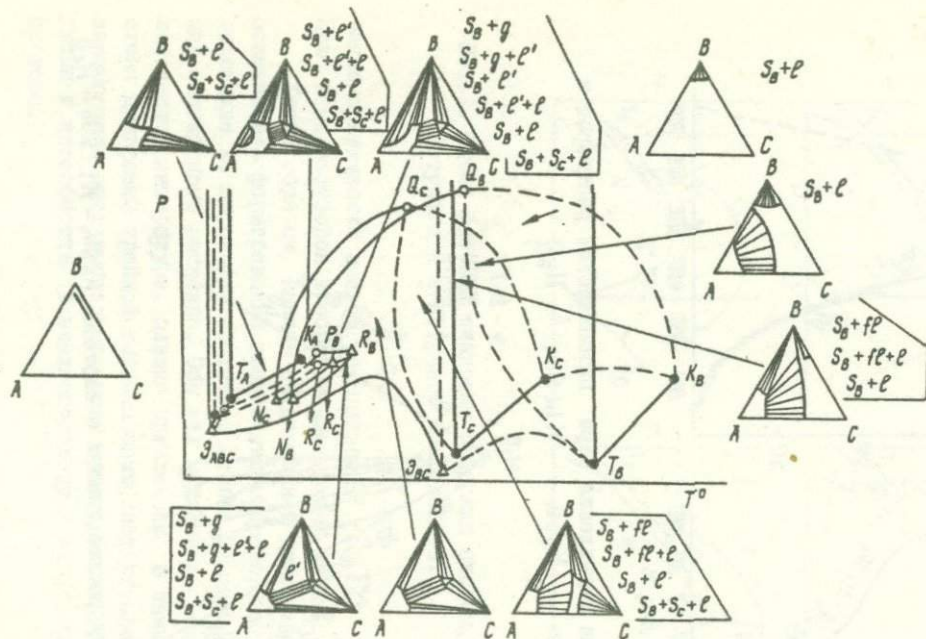


Рис.4. Схема P-T проекции фазовой диаграммы трехкомпонентной системы с одним летучим и треугольные концентрационные диаграммы.

Список литературы

- Валяшко В.М., Равич М.И., 1968. Фазовые равновесия в системе $KLiSO_4 - H_2O$ при повышенных температурах и давлениях. Ж.неорганич.хим., 13, № 5.
- Валяшко В.М., 1971. Фазовые равновесия в бинарных системах и тройных системах I типа, включающие компоненты разной летучести. Геохимия, № 5.
- Валяшко В.М., Валяшко М.Г. О возможности обособления водной фазы от силикатного расплава в свете анализа равновесий в системах из компонентов разной летучести (в печати).
- Заварицкий А.Н., Соболев В.С., 1961. Физико-химические основы петрографии изверженных пород. Госгеолтехиздат, М.
- Мори Дж., Хессельгессер И., 1954. Система $H_2O - Na_2O - SiO_2$ при $400^\circ C$, сб. "Экспериментальные исследования в области петрографии и минералообразования". ИЛ, М.
- Ниггли П., 1946. Магма и ее продукты. Госгеолтехиздат, М-Л.
- Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В., 1961. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат.
- Равич М.И., Боровая Ф.Е., 1968. Фазовые равновесия в системе $K_2SO_4 - H_2O$ при повышенных температурах и давлениях. Ж.неорганич.хим. 13, № 5.
- Равич М.И., Валяшко В.М., 1969. Составы и давление пара эвтонических растворов системы $K_2SO_4 - KLiSO_4 - H_2O$ при повышенных температурах. Ж.неорганич.хим., 14, № 6.
- Равич М.И., 1970. Фазовые равновесия в водно-солевых системах при повышенных температурах и давлениях. Ж.неорганич.хим., 15, № 8.
- Смит Г.Ф., 1968. Физическая геохимия. Изд-во "Недра".
- Туттл О., Фридман И., 1950. Расплавление жидкости в системе $H_2O - Na_2O - SiO_2$, сб. "Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии". ИЛ., М.
- Buchner E.H., 1918. Die Heterogenen Gleichgewichte von H.W.Roozeboom. Н.2, Т.2, Braunschweig

- Friedman I., 1950. Immiscibility in the system $H_2O-Na_2O-SiO_2$ at 400° and $450^\circ C$. J. Am. Chem. Soc., 72, 4570
- Smits A. On critical end-point in ternary system. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. Sec., 13, 342, 1910 ; 15, 184, 1913 ; 18, 792, 1915
- Rowe J.J., Pournier R.O., Morey G.W., 1967. Water-Sodium Oxide-Silicon Dioxide at 200, 250 and $300^\circ C$. Inorg. Chem., 6, N 6
- Van Gunst C.A. et. al., 1953. On critical phenomena of saturated solution in ternary systems. J. Phys. Chem., 57, N 6

РАСТВОРИМОСТЬ МУСКОВИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.

Г. ШТРОБЕЛЬ

Гейсен, ФРГ

Методом измерения потери веса природных кристаллов была определена скорость растворения мусковита в закрытой системе $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 - H_2O$. При работе с автоклавом объемом 50 см³ длительность опыта до установления равновесия при температурах ниже 200°C превышает 2000 часов, а при температурах свыше 500°C — менее 600 часов.

Основываясь на 18 сериях измерений потери веса образцов и степени заполнения автоклава, которые в каждом отдельном случае представляют собой 2-5 единичных опыта, были рассчитаны значения общей растворимости мусковита в гидротермальных растворах в поле устойчивости мусковита в системе $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 - H_2O$.

Установлено, что растворимость мусковита в гидротермальных растворах увеличивается крайне незначительно при переходе от точки кипения смешанной водной фазы к критической температуре за пределами граничной кривой, отделяющей область сосуществования трех фаз.

При температурах выше критической растворимость существенно возрастает и в интервале от 400 до 600°C наступает почти непрерывное ее возрастание "by two powers in the tens' place" (рис. 1).

При нанесении значений растворимости на с-Т диаграмму, построенную в полулогарифмическом масштабе (рис. 2), кривые жидкой смешанной водной фазы по мере понижения плотности и повышения температуры при переходе к трехфазовой области характеризуются уменьшением растворимости.

Далее, выше критической точки изохорные кривые растворимости характеризуют постепенное возрастание растворимости.

В области критической плотности, существующей вплоть до значения 0,7 г/см³, изохоры растворимости представлены следующими точками на диаграмме зависимости от

температуры:

$D = 0,326 \text{ г/см}^3$	400°C/300 бар	86,6 мг/кг	H_2O
	500°C/586 бар	213,1 мг/кг	H_2O
	600°C/974 бар	1882 мг/кг	H_2O
$D = 0,5 \text{ г/см}^3$	400°C/382 бар	100,6 мг/кг	H_2O
	500°C/914 бар	237,2 мг/кг	H_2O
	600°C/1182 бар	3705 мг/кг	H_2O
$D = 0,7 \text{ г/см}^3$	400°C/1070 бар	115,5 мг/кг	H_2O
	500°C/2064 бар	398,6 мг/кг	H_2O
	600°C/3100 бар	5185 мг/кг	H_2O

При нанесении данных по растворимости на диаграмму плотность - концентрация, построенную в полулогарифмическом масштабе, изотермы растворимости мусковита превращаются в прямые линии (рис. 3).

Чтобы объяснить процесс растворения была проведена специальная серия опытов по растворению кристаллов мусковита в остаточных гидротермальных растворах. Следы переноса и фигуры травления на природных кристаллах мусковита, заметные только в электронном микроскопе, становятся легко различимыми: первые - в процессе растворения в гидротермальных растворах, а вторые - при начальном растворении в остаточных растворах.

Растворение минерала вдоль существующих направлений нарушений в кристаллах начинает происходить уже при температуре 150°C. Эти уже существующие направления соответствуют в кристаллографическом смысле линиям проекции моноклинной призмы (110) на базальной пинакоид (001) мусковита.

При температуре 200°C эти линейные зоны расширяются, образуя поздние скелетообразные прорастания в кристаллической решетке, развивающиеся под углом порядка 60°, что приводит в конечном счете к образованию более широких фигур растворения, вытянутых в линейном направлении.

При температуре 250-300°C появляются изолированные фигуры травления длиной около 100 м и более, расположен-

ные под определенным углом на плоскостях спайности кристаллов мусковита. Они достигают миллиметрового размера при 400°C (рис. 4), а при температурах свыше 500°C происходит формирование остаточных фигур, начинающееся с краев кристаллов мусковита.

Почти всегда они представляют собой псевдоромбические фигуры травления, формы которых соответствуют моноклинной призме; изредка можно различить боковой пинакоид. Наибольший диаметр этих фигур располагается параллельно β -оси и перпендикулярно оси γ . Их структура имеет до некоторой степени ступенчатый вид, что позволяет проводить измерения в области развития фигур травления с помощью поляризационного микроскопа. Однако, эти измерения не приводят к каким-либо воспроизводимым различиям по сравнению с данными кристаллооптического анализа неизмененного исходного материала.

Значения характеристических линий рентгеновской дифракции кристаллической решетки мусковита, определенные по методу подсчета импульсов, также не отличаются от исходного материала в изученном интервале от $150^{\circ}\text{C}/4,8$ бар до $600^{\circ}\text{C}/300$ бар ни по значениям межплоскостных расстояний d , ни по интенсивности линий. Обратная картина наблюдается при достижении верхнего предела устойчивости мусковита при $650^{\circ}\text{C}/1988$ бар (рис. 5).

На рисунке 5 показан верхний предел устойчивости мусковита в атмосфере водяного пара: данные A-B заимствованы из (Veldt, 1966), C-D - из (Yoder and Eugster, 1955), E-F - из (Crowley, 1964), G-H - область экспериментов авторов данной работы.

Существуют явные отклонения в характере дифракции, которые следует отнести за счет расширения и разделения отражений базальной плоскости (001).

Расчет постоянных решетки этих образцов по общему признанию дает постепенное значение угла $95^{\circ}50'$, однако с явным увеличением параметров a_0 , b_0 и c_0 .

Химические анализы мусковита, подверженного воздействию гидротермальных растворов в изученном интервале

температур и давлений, т.е. в пределах поля устойчивости мусковита, не показывают никаких отклонений от исходного материала, исключая разброс, вызванный ошибками измерений.

В противоположность этому рентгеноспектральные измерения, выполненные на базальных плоскостях спайности (001) мусковита, подвергшегося процессу растворения, приводят к воспроизводимым отклонениям в расположении катионов в ионной решетке.

Поскольку при импульсном излучении рентгеновской трубки флуоресцировать начинают лишь элементы, расположенные на самых удаленных плоскостях кристаллической решетки, рентгено-флуоресцентный анализ является весьма чувствительным методом для определения состава поверхностных слоев, которые подверглись растворяющему воздействию гидротермальных реакций.

В результате такого анализа установлено обогащение поверхностных плоскостей кристаллов мусковита, подверженных растворяющему воздействию остаточных гидротермальных растворов, алюминием в 2,66 раза по сравнению с калием и в 3,83 раза по сравнению с кремнием. Однако, по сравнению с общей массой кристалла, эти поверхностные избыточные концентрации алюминия столь ничтожны, что они не способны оказать сколько-нибудь заметное влияние ни на картину дифракции рентгеновских лучей, полученную для порошковых проб, ни на оптические свойства минерала в поляризованном свете.

Наиболее важными причинами обогащения алюминием поверхности кристаллов мусковита следует считать свойства кристаллической решетки мусковита и чрезвычайно низкую растворимость алюминия в условиях нейтральных гидротермальных растворов.

Так как ионы калия располагаются на внешней стороне плоскостей ионной решетки, несущей в целом нейтральный заряд, растворы имеют наименьшее сопротивление и

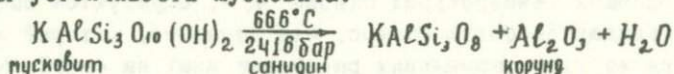
калий в присутствии воды немедленно переходит в раствор в виде K^+ . Кремний в гидротермальных условиях также легко растворим, поскольку в мусковите он совместно с частью алюминия находится в четверной координации на внешней стороне плоскоостей ионной решетки.

Поскольку тетраэдры AlO_4 не связаны непосредственно друг с другом, они также переходят в раствор в процессе выноса SiO_2 , происходящего в результате разъедания растворами плоскоостей кристаллической решетки.

Часть алюминия остается на месте в шестерной координации в виде прилегающего к поверхности слоя решетки. В самом деле, как было показано исследованиями предыдущих авторов, в условиях выветривания при низких температурах алюминий способен выступать в роли изолирующего слоя.

Наряду с полевым шпатом и корундом мусковит также является новообразованной кристаллической фазой, образующейся из насыщенных гидротермальных растворов при их охлаждении.

Будучи явно отличными от этих продуктов кристаллизации из насыщенных водных смешанных фаз продукты реакции преобразования мусковита в щелочной полевой шпат и корунд появляются, начиная с верхнего предела поля устойчивости мусковита.



Достижение верхнего предела поля устойчивости характеризуется началом роста полевого шпата и корунда при температуре $660^\circ C$ и давлением 2416 бар на базальных пинакоидах мусковита (рис. 7 и 8).

В этом процессе кристаллы санидина развиваются очень простым способом, вырастая на переднем (100) или базальном (001) пинакоидах и характеризуются параллельным ростом кристаллов, ориентированных вдоль пинакоида (010), на базальном (001) пинакоиде мусковита (рис. 9).

Образование пинакоида (101) (рис. 10), параллельно

го оси β и вертикальным призмам (110) (рис. 11), приводит к прекращению развития кристаллов санидина, так что в результате развиваются следующие кристаллографические формы:

(010) - (100) - (001) - (101) - (110) (рисунок 12).

Судя по положению плоскости оптических осей относительно кристаллографической плоскости

симмет-

рии, по показателям преломления и по величине угла оптических осей, образующиеся при этом кристаллы представляются очень чистым высокотемпературным щелочным санидином.

Корунд встречается в виде гексагональных плоско-таблитчатых кристаллов, находящихся в эпитаксиальном прорастании на боковом пинакоиде кристаллов санидина (рис. 12, 13).

Ни в одной из областей изученного поля устойчивости в интервале от 150° до 650°C невозможно в ходе эксперимента путем уменьшения температурного градиента в автоклавах или охлаждения насыщенных гидротермальных растворов создать условия для того, чтобы мусковит был единственным продуктом перекристаллизации.

Причину этого, очевидно, следует искать в исключительно низкой растворимости алюминия в нейтральных гидротермальных растворах, так что гидроокислы Al , а при более высоких температурах окислы Al , образуются быстрее и осаждаются более быстро, чем мусковит, который образуется из гидротермальных растворов лишь на самой последней стадии.

Поэтому, чтобы определить молярные объемы компонентов K_2O , Al_2O_3 и SiO_2 в различных интервалах растворимости в гидротермальных растворах, были выполнены также анализы самих растворов.

Для такого анализа была специально сконструирована система клапанов для отбора проб непосредственно из автоклава с магнитным (вертикальное движение) перемешиванием (рис. 14). Отбор проб производится при давлении во-

дяного пара до 1000 бар и температуре от 150 до 500°C.

По сравнению с теоретическим составом мусковита, в котором компоненты K_2O , Al_2O_3 и SiO_2 находятся в пропорции 1:3:6, гидротермальные растворы по мере увеличения температуры характеризуются возрастающим дефицитом алюминия по сравнению с калием и кремнем.

При нанесении всех полученных результатов на диаграмму, построенную в тройной системе координат для растворов в интервале от 150 до 500°C, становится очевидным, что содержание SiO_2 в водных смешанных фазах непрерывно возрастает при увеличении температуры, тогда как содержание Al_2O_3 остается почти постоянным; это происходит до тех пор, пока в конце концов при температуре приблизительно 500°C содержание SiO_2 не достигает постоянного значения, величина которого находится на продолжении прямой линии, проведенной между точками, отвечающими составу щелочного полевого шпата и безводного мусковита в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$.

Состав смешанной водной фазы (~80% SiO_2 , 15% K_2O , 5% Al_2O_3) соответствует в этом случае почти "точно составу флюидной фазы", образующейся при переходе щелочного полевого шпата в мусковит. Эта "флюидная фаза" сосуществует согласно Секи и Кеннеди (*Seiki and Kennedy, 1964*) с реагирующими веществами при температуре 600-900°C и давлении 10-34 кбар.

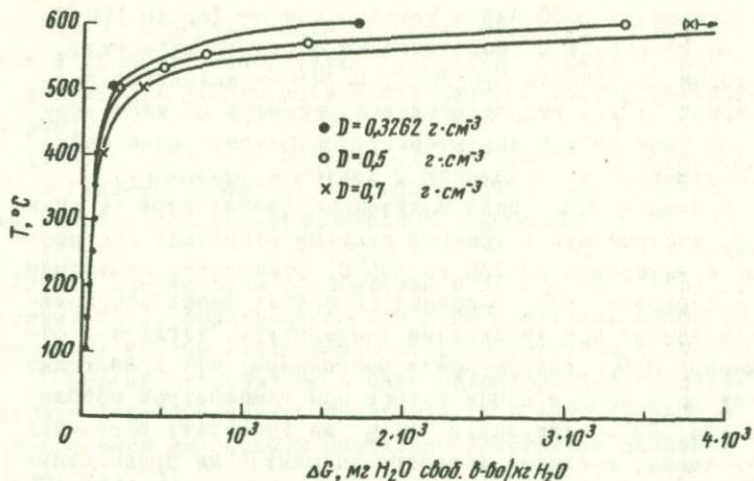


Рис. 1

Растворимость мусковита в гидротермальных растворах при температурах выше критической.

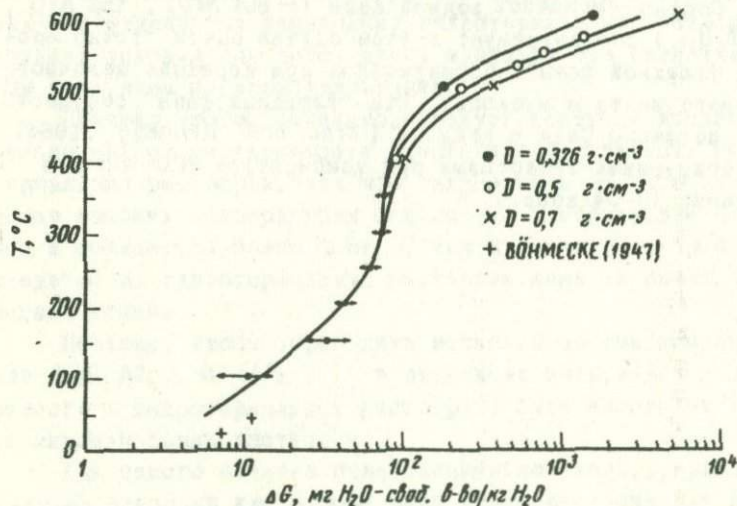


Рис. 2

Зависимость растворимости мусковита от температуры в гидротермальных растворах. График дан в полулогарифмическом масштабе.

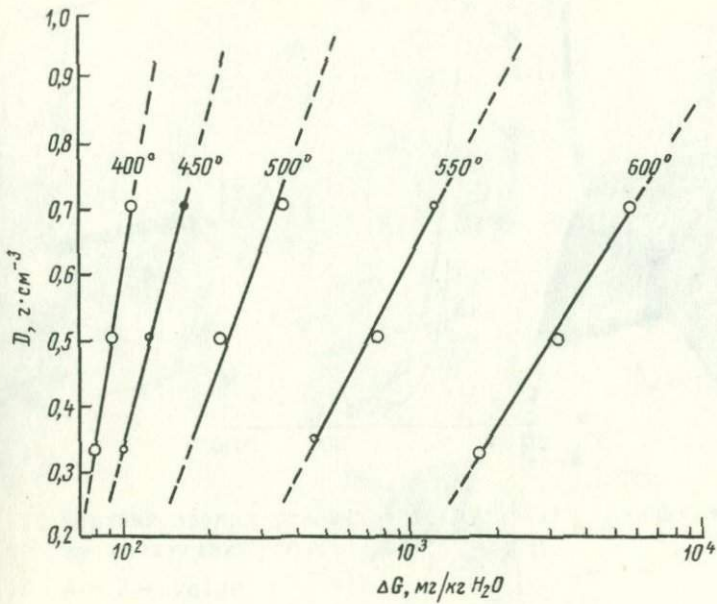


Рис. 3

Изотермы растворимости мусковита в гидротермальном растворе.

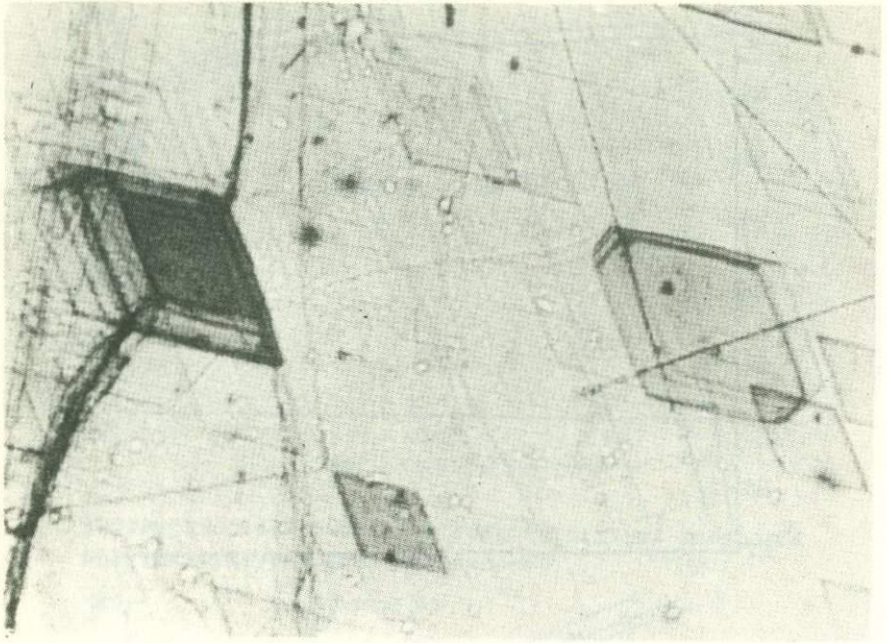


Рис. 4

Фигуры травления кристаллов мусковита при 400°C.

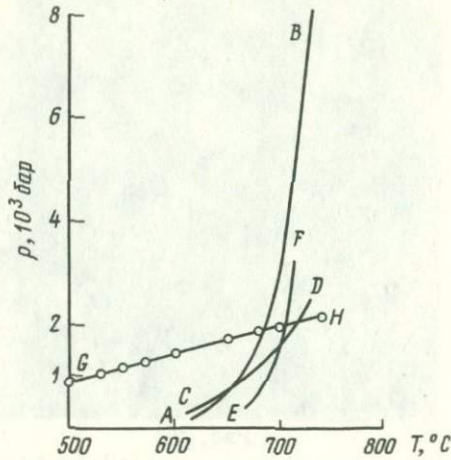


Рис. 5

Верхний предел устойчивости мусковита. Данные взяты из следующих работ:

- A - B - Velde (1966);
- C - D - Yoder and Engster (1955);
- E - F - Crowley and Roy (1964);
- H - эксперимент авторов.

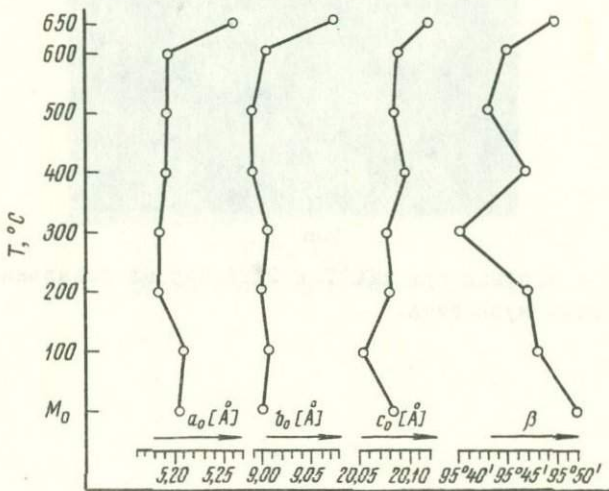


Рис. 6

Влияние температуры на величину параметров решетки.

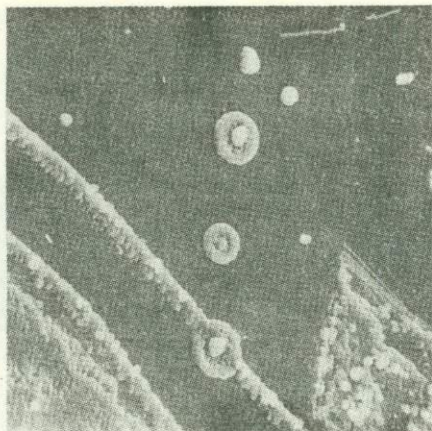


Рис. 7

Рост полевого шпата при 660°C и 2416 бар.

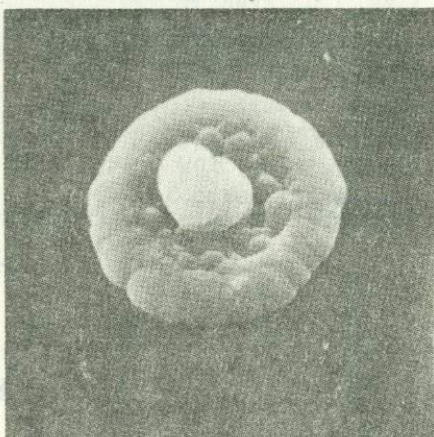


Рис. 8

Рост корунда при 660°C и 2416 бар на базальных пинакоидах мусковита.

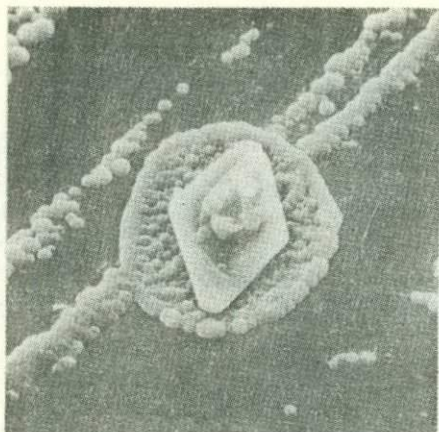


Рис. 9
Рост кристаллов санидина.

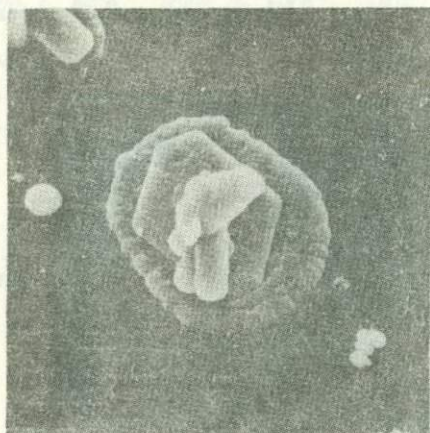


Рис. 10
Образование пинакоида.

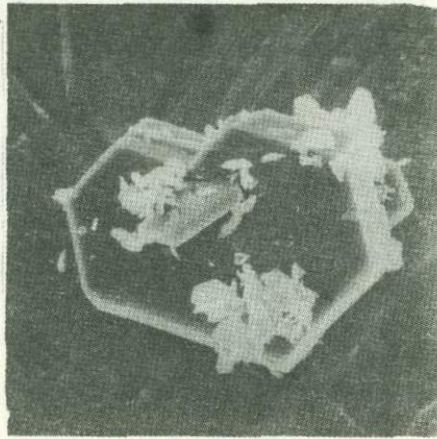


Рис. II

Образование пинакоида, параллельного оси В и вертикальным призмам.

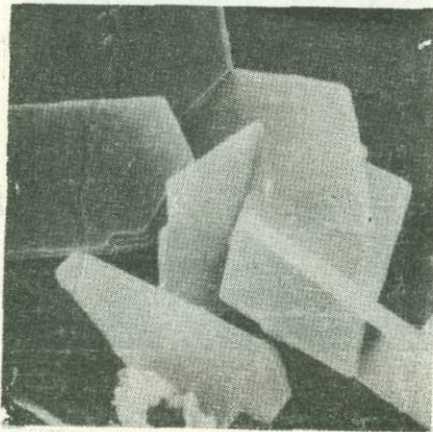


Рис. I3

Гексагональные плоско-таблитчатые кристаллы корунда, находящиеся в апитаксическом прорастании на боковом пинакоиде кристаллов санидина.

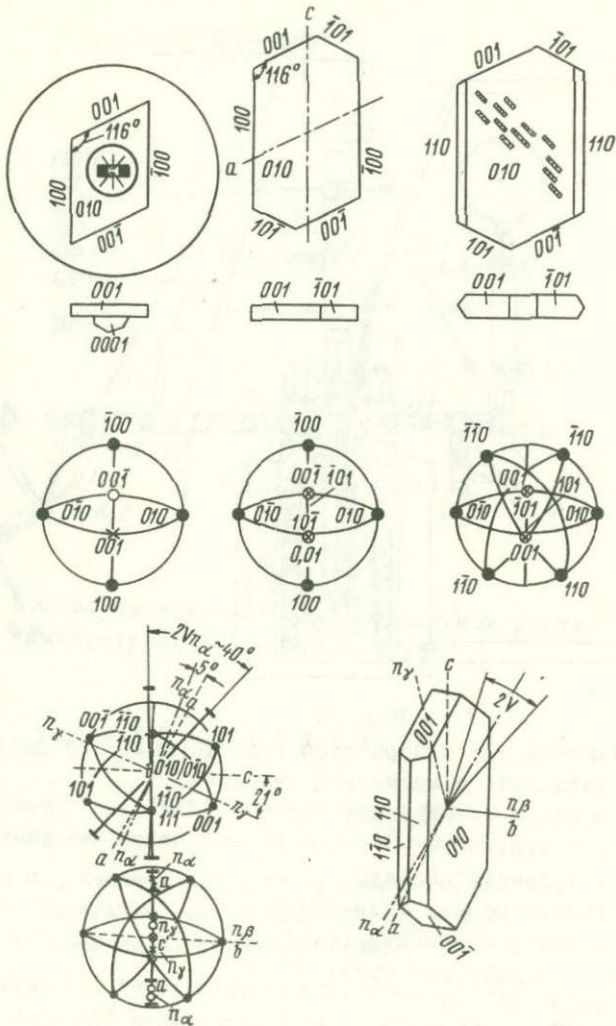


Рис. 12

Кристаллические формы сандалина.

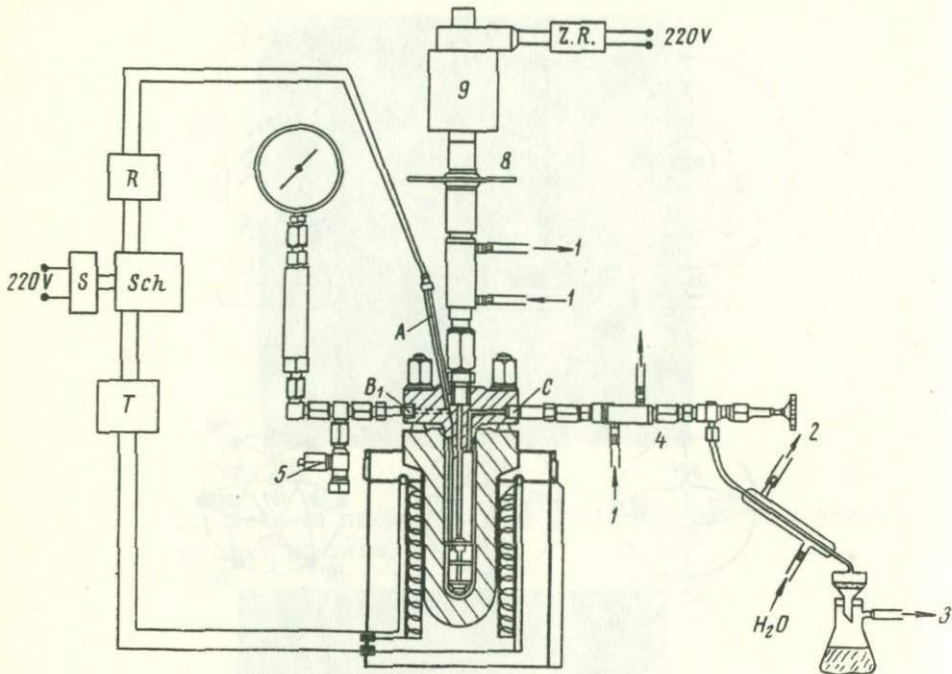
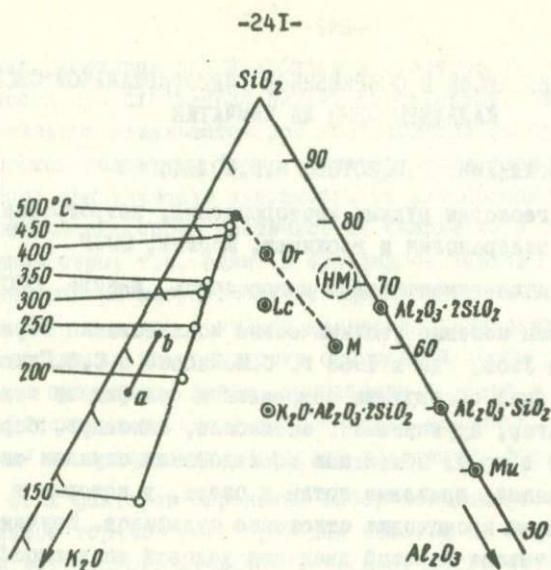


Рис. I4

14. Установка для отбора проб гидротермального раствора из автоклава с магнитной мешалкой.

- 1 - водяное охлаждение;
- 2 - холодильник;
- 3 - к водяному насосу;
- 4 - компрессорное охлаждение;
- 5 - предохранительный вентиль;
- 6 - манометрический узел;
- 7 - термоэлемент;
- 8 - тепловой экран;
- 9 - электромагнит.



Состав мусковита в гидротермальном растворе при температурах 150 - 500°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Boehmcke A., 1947. Untersuchungen über die Verwitterung des Muskovits. Diss. Göttingen

Seki G., Kennedy G.C., 1965. Muscovite and its melting relations in the system $KAlSi_3O_8 - H_2O$. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1077-1083

Strübel G., 1970. Experimentelle Untersuchungen über die hydrothermale Löslichkeit und das Auflösungsverhalten von Muskovit. Habilitationsschrift Gießen (BRD)

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СОВРЕМЕННОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ
КАЛЬДЕРЫ УЗОН НА КАМЧАТКЕ

В.В.АЛЕХИН, А.В.ЗОТОВ, Н.Н.КОЛПАКОВА

Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии, Москва, СССР

Институт экспериментальной минералогии, Москва, СССР

Проведены полевые геохимические исследования термальных вод кальдеры Узон, где в 1968 г. С.И.Набоко и С.Ф.Главатских (1970, 1971) была обнаружена современная сульфидная минерализация (реальгар, аурипигмент, антимонит, киноварь, борнит, халькозин, пирит и др.). Объектами исследования служили многочисленые источники, грязевые котлы и озера, в которых в настоящее время происходит отложение сульфидов. Изученные объекты охватывают широкий диапазон условий минералообразования ($pH = 2+7,5$; $Eh = -100 + +300$ мв.; $T = 25+100^{\circ}C$).

С целью определения факторов, контролирующих образование отдельных сульфидов, выполнен комплекс аналитических (As, Sb , формы $S, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cl^{-}, SiO_2$) и потенциметрических (pH, Eh, pS^{2-}) измерений в растворах. Кроме того, проводился анализ диализатов, равновесных с исследованными минералообразующими растворами, что позволило более строго подойти к проблеме ионных равновесий. Экспериментальные исследования природных ионных равновесий, контролирующих сульфидное минералообразование, возможно лишь при соблюдении следующих условий:

1) измерения и аналитические определения соответствуют значениям pH, Eh, aS^{2-} температуры и валовой концентрации металлов в исследуемом объекте;

2) сульфидные фазы, находящиеся в контакте с исследуемыми растворами, идентифицированы и стабильны, т.е. соотношения между растворами и твердыми фазами отвечают равновесным;

3) имеется твердая уверенность, что аналитические определения валовой концентрации компонентов соответствует растворенным формам или известна доля компонента в коллоидной форме.

Низкая растворимость сульфидов и заметное уменьшение их растворимости при охлаждении делает невозможным получение представительных результатов при исследовании отобранных проб в лабораторных условиях. Кроме температурного сдвига приходится учитывать практическую невозможность консервации значений

Eh отобранных проб, частичное их окисление и выпадение элементарной серы, т.е. сдвиг в сульфидном равновесии. Смещения в значениях pH могут достигать двух единиц и более,

Eh - до 300 мв., что с учетом изменения температуры приводит к быстрому нарушению равновесности отобранной пробы раствора по отношению к сульфидным фазам, выпадающим из него в термальном источнике. Отдельную проблему представляет надежный контроль присутствия в исследуемых растворах коллоидных форм.

Учет этих факторов определил выбор методики исследования. Отбор аликвот горячих растворов для анализа на отдельные компоненты и все подготовительные операции, диктуемые выбранными методиками (кроме доведения до метки при объемных методах анализа), производились непосредственно на исследуемых объектах. При необходимости вводилась объемная поправка на температуру аликвоты. Подготовленные таким образом растворы не позднее, чем через 1-4 часа анализировались на базе.

Для анализа Sb , As , Fe^{3+} , Fe^{2+} , SiO_2 использовались преимущественно фотометрические методы (ФЭК-56); Cl^- определялся меркуриметрическим визуальным титрованием; общее количество сульфидной серы - иодометрически с предварительным осаждением в виде CdS ; кроме того определялись содержания SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} . Для опорных точек был произведен контроль за содержанием в растворе коллоидов.

Однако основная информация об исследуемых растворах была получена прямыми потенциометрическими измерениями pH, Eh и ρS^{2-} в термальных растворах, в которых происходит образование сульфидов, серы и опала. При этом всегда фиксировался состав образующихся осадков. Измерения производились на pH-метре-милливольтметре ППМ-03М1 с использованием стеклянных электродов ЭСЛ-III-05, откалиброванных по буферным растворам в интервале 20-95°C. В качестве электрода сравнения применял-

ся насыщенный хлорсеребряный электрод с выносным полуэлементом, стандартный потенциал которого независимо от температуры измеряемого раствора составляет +201 мв. По этой методике было исследовано около 150 пунктов.

Анализы диализатов (т.е. объемов дистиллированной воды, длительно контактировавших с исследуемыми термальными растворами при 40–98°C через целофановую пленку) не показали аналитически значимых различий концентраций указанных компонентов от их содержаний в естественном растворе. В зависимости от площади поверхности контакта для установления ионного равновесия и выравнивания концентраций было достаточно 25–200 часов. Значения электропроводности растворов термальных вод и диализатов по истечении указанного времени практически также совпадали (дисперсия 3–5%). Таким образом было установлено, что SiO_2 , Sb , As и Fe находятся целиком в истинно растворенной форме.

Определения электропроводности термальных растворов в ячейке с двумя платинированными электродами давали также предварительную информацию об ионной силе растворов и позволяли проводить предварительный отбор интересных объектов. Результаты определений электропроводности показывают перспективность проведения картирования источников по этому принципу для учета процессов разбавления вод, корреляции дебита источников с концентрацией и т.д.

Впервые для гидротермальных объектов проведены потенциометрические исследования сульфидного равновесия. Сущность примененного метода сводится к измерению э.д.с. в цепи $Ag, Ag_2S \mid \text{исследуемый раствор} \mid KCl_{нас} \mid AgCl, Ag$ являющейся линейной функцией активности иона S^{2-} . Параллельно с полевыми потенциометрическими исследованиями для этой цепи были проведены тщательные лабораторные исследования обратимости электрода и характера электродного процесса. В интервале температур 25–90°C экспериментально найдены значения фактора наклона $\frac{RT}{nF}$ (рис. 1), которые соответствуют теоретическим с точностью не хуже 1,5%. Термодинамические расчеты показали, что реакция на электроде может быть записана как $Ag_2S + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag^0 + S^{2-}$

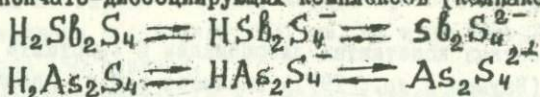
$$\text{Для нее } E_{S^{2-}} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a_{S^{2-}}$$

При известных константах диссоциации и константе Генри сероводорода (Наумов и др., 1971) значение э.д.с. упомянутой цепи и pH растворов позволяет рассчитать активности H_2S , HS^- и S^{2-} в растворе, а также P_{H_2S} в равновесной газовой фазе.

Потенциометрические и аналитические определения показали, что содержания сероводорода в исследованных термальных водах лежат в интервале 0,1 - 25 мг/л, причем практически весь сероводород присутствует в форме H_2S . При найденных значениях pH (от 2 до 7) содержание HS^- - иона колеблется от 10^{-8} до 10^{-10} г-ион/л. Содержание иона S^{2-} крайне мало и составляет 10^{-9} - 10^{-21} г-ион/л. Однако исследуемые растворы часто бывают насыщены по отношению к FeS_2 , As_2S_3 , AsS_3 , реже Sb_2S_3 и, возможно, HgS .

На рис. 1 в координатах $E_{S^{2-}} - pH$ нанесены точки, отвечающие устойчивости различных сульфидов и элементарной серы по отношению к исследованным растворам. Хорошо видно, что образование аурипигмента происходит в интервале $pH = 2 - 5,5$, реальгара - 3,5-6, наиболее часто при $pH = 5,5-6$, пирита - 2-6,5, когда содержание иона S^{2-} крайне мало. Интересно, что произведение растворимости дисульфида железа в исследованных водах достигается как при заметных содержаниях Fe^{2+} (до 700 мг/л), когда концентрация сульфидной серы S^{2-} в растворе ничтожна (кислые воды с $pH = 2-3$), так и при малых содержаниях железа, не превышающих 0,1-0,5 мг/л. Давление H_2S по расчетам составляет $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-4}$ атм. Совместный анализ данных по содержанию в термальных водах As (0,1-10 мг/л, иногда до 50 мг/л) и Sb (0,005-0,5 мг/л, иногда до 5 мг/л) и сульфидному равновесию позволил прийти к выводу о том, что перенос этих элементов в термах Узона не может связываться с сульфидными комплексами.

Для As и Sb в сульфидных растворах характерно образование ступенчато-диссоциирующих комплексов (Колпакова, 1971):



причем константы устойчивости комплексов таковы, что незаряженные комплексы преобладают при $pH < 3$, комплексы типа $HR_2S_4^-$ при $pH = 3-10$ и лишь с $pH = 11-12$ основной вклад приходится на долю ионов $R_2S_4^{2-}$

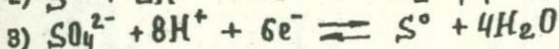
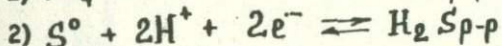
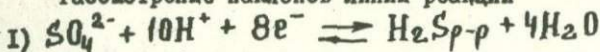
Расчеты показали, что при найденных значениях pH и $a_{S^{2-}}$ не более 1-5% растворенных металлов может быть связано в комплексы такого типа. Так для ряда проб вод, насыщенных в отношении As_2S_3 , $pH=5$, $pHS^- = 5$, $\Sigma As = 5$ мг/л. Константа реакции $HS^- + As_2S_3 \rightleftharpoons HAs_2S_4^-$ равняется $10^{-1,48}$, откуда $[HAs_2S_4^-] = 10^{-5,5}$ г-ион/л $\approx 0,1$ мг/л. Не больше доля мышьяка, связанного в гидросульфидном комплексе, и в пробах, взятых с более глубинных горизонтов хлориднонатриевых вод - с глубины 2-4 метров, где еще не происходит осаждения сульфидов ($T=105^\circ C$; $pH=7,0$; $pHS^- = 5$; $\Sigma As = 8$ мг/л). В то же время найденные значения pH и Eh растворов на глубинах до 2-4 м соответствуют по крайней мере для мышьяка устойчивости и преобладанию гидроксокомплексов, в частности H_3AsO_3 . Кроме того, высокие концентрации Cl^- - иона (1-2,5 г/л) возможно достаточны для переноса мышьяка и сурьмы в виде хлоридных комплексов.

Анализ диаграмм $pH-Eh$ и $Eh-E_{S^{2-}}$, на которые нанесены экспериментальные точки (рис. 2 и 3), указывает на закономерное положение последних. В связи с этим определенным интерес представляет выяснение того, какими реакциями в

* Для исключения влияния pH на рис.3 отсчеты Eh и $E_{S^{2-}}$ взяты от условных уровней: Eh от линии равновесия $S^0 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(p)$ при $[H_2S] = 0,1$ моль/л (т.е. при $p_{H_2S} = 1$ атм при $25^\circ C$) и $E_{S^{2-}}$ от линии с $p_{H_2S} = 1$ атм.

растворах контролируются соотношения между pH , Eh и pS^{2-}

Рассмотрение наклонов линий реакций



в указанных координатах показало, что значения Eh растворов задаются реакцией окисления сероводорода до элементарной серы (реакция 2), причем этот процесс не оказывает заметного влияния на pH растворов. Было замечено, что значения pH растворов резко уменьшаются с увеличением содержания сульфат-иона. Этот процесс наиболее характерен для источников, содержащих элементарную серу, реакция окисления которой до сульфата (реакция 3) и контролирует значения pH растворов. Эта реакция, по-видимому, неравновесна и, вероятно, связана с жизнедеятельностью бактерий.

Анализ положения экспериментальных точек на диаграммах $pH-Eh$ и $Eh-E_{S^{2-}}$ свидетельствует об устойчивости сульфидов в широком интервале значений pH , Eh и pS^{2-} . Вместе с тем, для отдельных сульфидов наблюдается отчетливая температурная корреляция (рис.4), которая находит аналогию и в вертикальной зональности на этом современном месторождении (Набоко, Главатских, 1971), где нижний горизонт обычно сложен пиритом с реальгаром, а аурипигмент характерен для более холодного верхнего горизонта.

Основные результаты:

1) установлено, что роль коллоидных растворов на изученном объекте пренебрежимо мала, и все растворенное вещество находится в истинном растворе (кроме серы);

2) совместный анализ данных по pH и $a_{S^{2-}}$ позволил провести расчет содержания различных форм H_2S ;

3) На основании данных по содержанию As (0,1-10 мг/л), Sb (0,005-0,5 мг/л), $a_{S^{2-}}$ и pH в растворах, равновесных с аурипигментом, реальгаром и антимонитом, выяснено, что перенос мышьяка и сурьмы не может быть объяснен образованием сульфидных и гидросульфидных комплексов;

4) закономерное положение точек на диаграммах $pH-Eh$ и $Eh-E_{S^{2-}}$ позволило установить, что соотношения между этими параметрами контролируются потенциал-определяющей реакцией $S^0 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S_{p-p}$

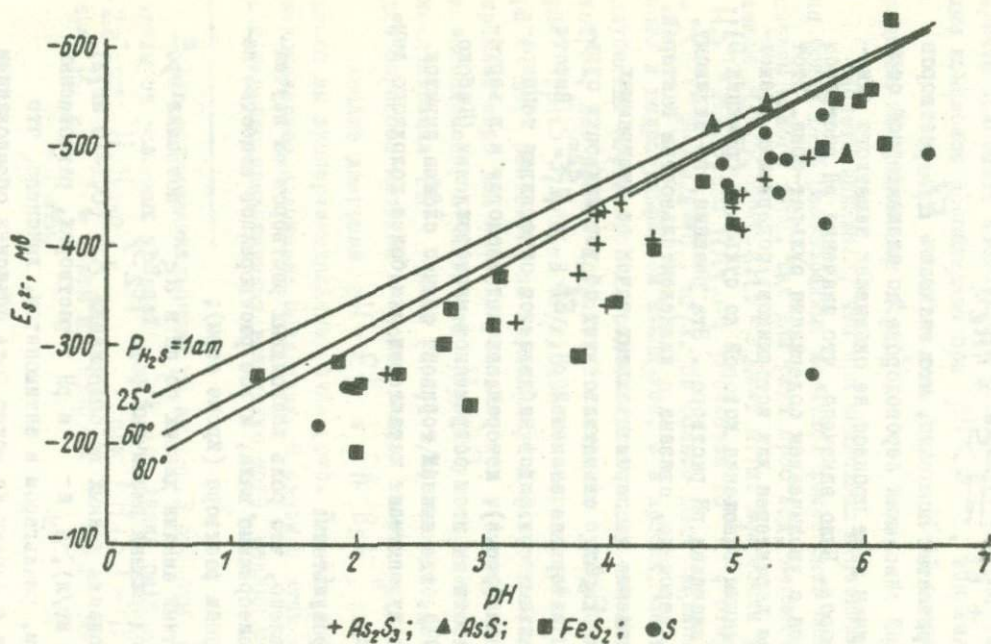


Рис. 1. Диаграмма $E_{S^{2-}} - \text{pH}$ по данным потенциметрических измерений в растворах.

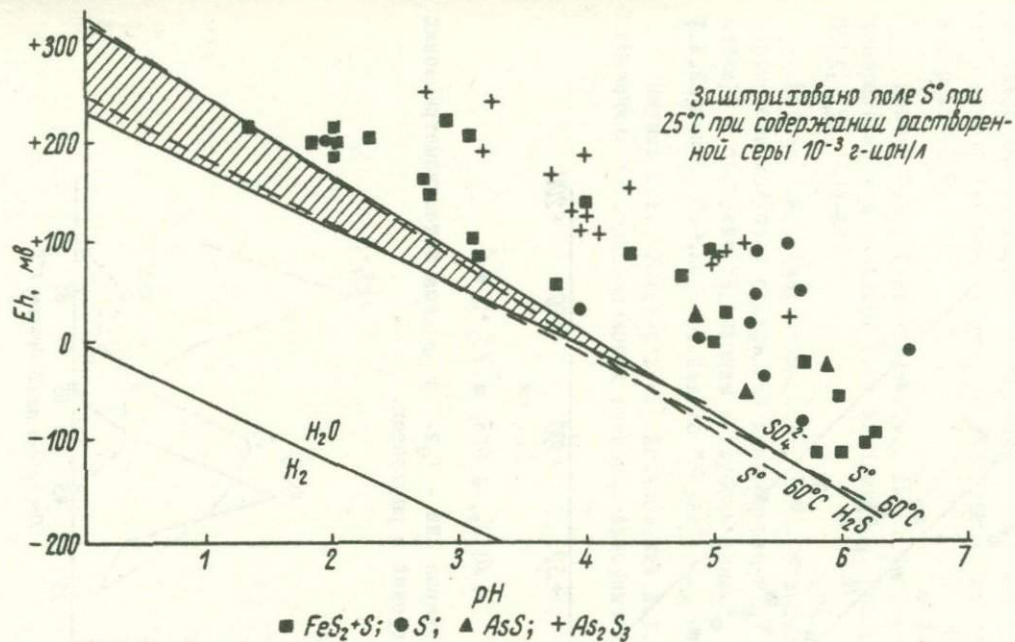


Рис. 2. Диаграмма $E_h - \text{pH}$ по данным потенциометрических измерений в растворах.

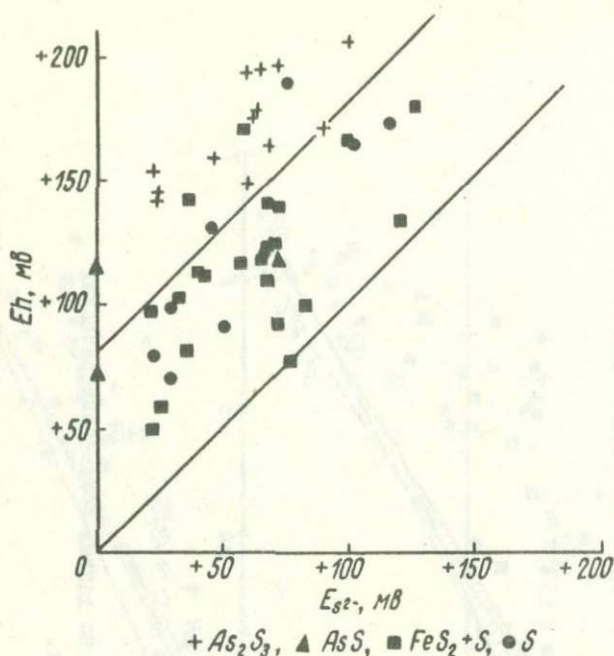


Рис. 3. Диаграмма $E_h - E_{S_2}$ - по данным потенциометрических измерений в растворах.

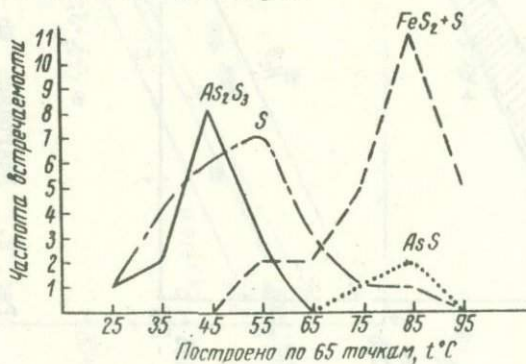


Рис. 4. Температура образования отдельных сульфидов и серы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Колпакова Н.Н., 1971. О формах существования сурьмы (Ш) в сульфидных растворах. В сборнике "Геохимия гидротермального рудообразования", отв. ред. В.Л.Барсуков. Изд-во "Наука", М., с.197-209.

Набоко С.И., Главатских С.Ф., 1970. Современная рудная минерализация в кальдере Узон на Камчатке. Докл. Акад. Наук СССР, 191, 684-687.

Набоко С.И., Главатских С.Ф., 1971. Современная ртутно-сурьмяно-мышьяковая сульфидная минерализация на Узоне (Камчатка). В сборнике "Вулканизм и глубины земли", отв.ред. Е.К.Мархинин, С.И.Набоко. Изд-во "Наука", М., с.299-305.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л., 1971, Справочник термодинамических величин. Автоиздат, М., 289 стр.

СОВРЕМЕННЫЕ ГИДРОТЕРМЫ ПРИБАЙКАЛЯ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ
ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

И.С.ЛОМОНОСОВ, Л.Б.ПОЛЕТАЕВА, Г.М.ШПЕЙЗЕР

Институт земной коры СО АН СССР, Иркутский
государственный университет им. А.А.Жданова, Иркутск, СССР

Одним из наиболее перспективных объектов на территории СССР для изучения геохимии и рудообразующей деятельности современных гидротерм, исключая районы вулканической активности, является территория Прибайкалья, относящаяся к Байкальской рифтовой зоне. Особенности геологического строения одной из крупнейших континентальных рифтовых зон Земли позволяют считать ее структурой весьма глубокого заложения, связанной не только с корой, но и верхней мантией (Флоренсов, 1968).

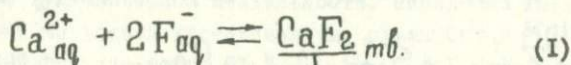
Важным индикатором глубинных процессов в недрах земной коры рифтовой зоны являются современные гидротермы - разубоженные силикатные многокомпонентные рудоносные растворы, очаги разгрузки которых, как установлено нами, приурочены к пересечению глубинных поперечных разломов фундамента с глубинными активизированными зонами, параллельными структуре Байкальского рифта. Четкость, с которой выходы гидротерм на поверхность коррелируются с узлами пересечения двух систем глубинных разломов, не оставляет сомнения в имеющейся между ними генетической связи. Выявленная закономерность открывает новые возможности для прогнозирования поисков не только современных гидротерм, но и месторождений полезных ископаемых, формирование которых связано с такими очагами разгрузки. Открывающиеся перспективы можно проследить на примере формирования фторосодержащей минерализации.

Одной из особенностей современных азотных щелочных гидротерм Прибайкалья является высокое содержание в них фтора, достигающее 20-26 мг/л (табл. I). Это наводит на мысль о возможности осаждения из них фтористых минералов и, в частности, флюорита. Априори, на возможность выделения фтора в виде CaF_2 при смешении восходящих азотных терм Прибайкалья с трещинно-грунтовыми инфильтрационными водами указывали Е.А.Басков и Г.И.Климов (1963), П.А.Котов (1970). В пользу реальности флю-

оритообразующей деятельности азотных терм свидетельствует также сопоставление условий формирования (глубина, температура, возраст и т.д.) флюоритовых месторождений Забайкалья и азотных терм Прибайкалья, сделанное В.Н.Дислером (1971).

Нами впервые для рассматриваемых гидротерм проведены термодинамические расчеты вероятности осаждения CaF_2 в условиях, моделирующих природную обстановку.

Образование флюорита протекает по реакции



Согласно закону действующих масс, исходя из содержания кальция и фтора в термальных водах Прибайкалья (табл. I), рассчитывалось их произведение активности по уравнению:

$$PP = C_{F^{-}}^2 \cdot f_{F^{-}}^2 \cdot C_{Ca^{2+}} \cdot f_{Ca^{2+}} \quad (2)$$

где: C - молярная концентрация Ca^{2+} и F^{-} ,
 $f_{Ca^{2+}}, f_{F^{-}}$ - коэффициенты активности, вычисленные по уравнению Дебая-Гюккеля, где данной ионной силы

$$\lg f = - \frac{AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i \sqrt{\mu}} \quad (3)$$

Коэффициенты A и B взяты по Р.М.Гаррелсу и Ч.Л.Крайсту (1968) для соответствующих температур, A_i - "эффективный диаметр" ионов, равный для фтора 3.5×10^{-8} , для кальция 6.0×10^{-8} ,

Z_i - заряд иона в данном растворе.

Вычисление ионной силы раствора (μ) проводилось по данным химического анализа вод. $\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$

C_i - молярная концентрация главных компонентов раствора.*)

Величина изобарно-изотермического потенциала реакции рассчитывалась по уравнению:

$$\Delta Z_{Tr} = \Delta Z_{Tr}^{\circ} + RT \ln \frac{CaF_2 \text{ тв.}}{C_{F^{-}}^2 \cdot f_{F^{-}}^2 \cdot C_{Ca^{2+}} \cdot f_{Ca^{2+}}} \quad (4)$$

* - Во всех случаях учитывалась ионная форма кремнекислоты.

где: $\Delta Z_{T_r}^{\circ}$ - стандартный изобарно-изотермический потенциал реакции образования флюорита при $T^{\circ}K$, который рассчитывался по второму приближению уравнения Гиббса-Гельмгольца, предполагая, что в температурном интервале $298-354^{\circ}K$ (пределы колебания температуры очагов разгрузки гидротерм) величина ΔC_{p_r} постоянна.

$$\Delta Z_{T_r}^{\circ} = \Delta H_{298_r}^{\circ} - T \Delta S_{298_r}^{\circ} - T \Delta C_{p_{298_r}}^{\circ} \left(\ln \frac{T}{298} - \frac{T-298}{T} \right) \quad (5)$$

где: $\Delta Z_{298_r}^{\circ}$, $\Delta S_{298_r}^{\circ}$ и $\Delta C_{p_{298_r}}^{\circ}$ - разности между энтальпиями, энтропиями и теплоемкостями продукта реакции (CaF_2) и исходных веществ (Ca^{2+}_{aq} и F^{-}).

Для расчетов были использованы следующие значения стандартных термодинамических величин (Карпов, Кашик и др., 1968):

$\Delta H_{298_r}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298_r}^{\circ}$ кал/моль.град
Ca_{aq}^{2+} - 129,77	Ca_{aq}^{2+} - 13,2
F_{aq}^{-} - 78,66	F_{aq}^{-} - 2,3
CaF_2 - 290,3	CaF_2 + 16,46
	$C_{p_r}^{\circ}$ кал/моль.град.
	Ca_{aq}^{2+} + 54
	F_{aq}^{-} - 57
	CaF_2 + 16,02

При образовании флюорита из водных растворов происходят следующие изменения термодинамических параметров:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298_r}^{\circ} &= -290,3 - (-129,77) - 2x(-78,66) = -3,21 \text{ ккал/моль}; \\ \Delta S_{298_r}^{\circ} &= 15,46 - (-13,2) - 2x(-2,3) = 34,26 \text{ кал/моль.град}; \\ \Delta C_{p_{298_r}}^{\circ} &= 16,02 - (+) - 2x(-57) = 76,02 \text{ кал/моль.град}. \end{aligned}$$

Полученные величины использовались для вычисления $\Delta Z_{T_r}^{\circ}$

В табл. I приведены данные основного химического состава гидротерм, результаты расчета произведения активности CaF_2 и изобарно-изотермического потенциала $\Delta Z_{T_r}^{\circ}$, из которых видно, что рассматриваемые гидротермальные растворы близки к насыщению или несколько перенасыщены CaF_2 . Произведение растворимости CaF_2 при $298^{\circ}K$ (Лурье, 1965) $4 \cdot 10^{-11}$, а для 323° и $348^{\circ}K$ рассчитанные нами по Г.К.Хэллгесону (1967)

соответственно равны $4,57 \cdot 10^{-11}$ и $4,68 \cdot 10^{-11}$.

Величины ΔZ_{Tf} близки к нулю, что также указывает на состояние равновесия и возможность осаждения CaF_2 при минимальном изменении термодинамических условий. Действительно, на северо-восточном фланге рифтовой зоны (Ломоносов, 1970) в Ципинском высокотермальном ($81^\circ C$) источнике обнаружены своеобразные фтористо-кремнистые водные новообразования, близкие по составу и сходные по внешним признакам с отложениями гейзеров районов современной вулканической деятельности. Ципинский гейзерит на 82,5% состоит из водной кремнекислоты, сумма CaO и MgO не превышает 7%, содержание фтора 2%, Al_2O_3 - 1,65%.

Рентгеноструктурным анализом, проведенным в Институте земной коры СО АН СССР Г.М.Кашаевой, в гейзерите установлен флюорит. Его рентгенометрические константы: 3,12(8шд)^ж; 1,92(10 ш); 1,639(8ш); 1,36(4ш); 1,25(4ш); 1,113(9ш), свидетельствуют о слабой степени раскристаллизованности минерала.

Из микрокомпонентов в гейзерите установлены марганец, литий, рубидий, стронций, барий, бор, медь, вольфрам, ртуть и другие.

Химический состав Ципинского гейзерита практически идентичен гейзериту терм Банных Ключей Камчатки. Интересна и другая деталь. Недавно в керне скважины Больше-Банного месторождения гидротерм Г.А.Карповым (1970) также найден современный флюорит. Сам по себе факт нахождения новообразований флюорита весьма интересен, т.к. отлагающие флюорит источники очень редки не только на территории СССР, но и других стран мира (Уайт, 1958).

Несмотря на незначительное в целом внешнее проявление фтор-содержащей минерализации, количество выносимого современными гидротермами Байкальской рифтовой зоны фтора и других химических элементов весьма велико. Только один Ципинский источник, имеющий дебит 50 л/сек, при содержании фтора 26 мг/л, выносит

ж Величины межплоскостных расстояний даны в Å; ш - широкая линия; д - диффузная линия.

последнего более 40 т/год. В целом, гидротермами Прибайкалья ежегодно выносятся сотни тонн фтора, стронция, лития, алюминия и других металлов и неметаллов.

Достаточно сказать, что средние содержания таких широко распространенных (80-100%) и часто встречающихся (50-80%) в гидротермах микрокомпонентов как Ti , Mo , Cu , B , Ge , Zn , W , Pb и других, превышают фоновые в подземных водах на один, два и более порядков. Высоки содержания в термах и таких малых компонентов, как например, Tb и Eu ($n \times 10^{-5}$ мг/л).

Таким образом, масштабы выноса рудных компонентов современными гидротермами всей территории Прибайкалья таковы, что ими нельзя пренебрегать при прогнозировании поисков месторождений полезных ископаемых на глубине.

Работами последних лет (Щербина, 1963; Бартон, 1961; Хелгесон, 1967; Гаррелс и Крайст, 1968 и др.) установлено, что перенос многих металлов гидротермальными растворами осуществляется в виде комплексных соединений с хлорид-, сульфат- и фтор-ионами. Естественно, что миграция элементов происходит и в других формах, тем не менее, комплексообразование играет преобладающую роль в переносе и концентрации металлов.

Современными гидротермами могут переноситься фторкомплексные соединения Tb , Eu , Al , Li , Sn , Sb и других элементов. Мы попытались в первом приближении для вод одного из выходов Умхейского термального источника, содержащего (F -ион/л) алюминия - $8,2 \cdot 10^{-6}$, фтора - $7,37 \cdot 10^{-4}$ при $pH = 9,25$, рассчитать формы нахождения алюминия. При этом учитывалась только первая ступень гидролиза иона алюминия ($AlOH^{2+}$), степень диссоциации HF и образование комплекса AlF^{2+} .

Результаты расчета показали, что алюминий на 97,6% связан в комплекс AlF^{2+} , на 0,09% в $AlOH^{2+}$, а содержание Al^{3+} - 2,31%. Равновесная концентрация фтора в данных расчетах составляет всего 4,2% от общего содержания фтора, т.к. не учтено взаимодействие его с другими ионами (кремний, литий и др.). Содержание кремния, например, в современных термах значительно, а константы нестойкости кремнефторидного и алюминий-фторидного комплексов близки.

Приведенные исследования позволяют предполагать возможность нахождения в районе выходов современных гидротерм месторождений флюорита, а так же концентраций других элементов, миграция которых связана с фторидными комплексами.

Наиболее вероятно, что массовое обрасывание основного рудного груза современными гидротермами Прибайкалья происходит на глубине 1-3 км при преодолении геохимического барьера, по мере изменения окислительно-восстановительных условий, температуры, давления и разбавления холодными инфильтрационными водами. Основными процессами, приводящими к накоплению рудных компонентов при этом являются гидролиз, сорбция и окисление-восстановление.

Идеологические представления о поисковом значении очагов разгрузки современных гидротерм требуют дальнейшей разработки и детализации. Они намечают основное направление последующих работ по выявлению гидрогеохимических критериев размещения перспектив рудных районов и участков на территории Байкальской рифтовой зоны.

Таблица I

Химический состав терм прибайкалья и данные расчета
изобратно-изотермического потенциала реакции образо-
вания флюорита

Название источника	$\frac{t^{\circ}\text{C}}{T^{\circ}\text{K}}$	pH	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
I	2	3	4	5	6	7
Гусихинский	$\frac{55}{328}$	7,2	$\frac{17,94}{0,46}$	$\frac{180,0}{7,83}$	$\frac{1,53}{0,06}$	$\frac{18,76}{0,468}$
Ирканинский	$\frac{38}{311}$	7,8	$\frac{2,13}{0,06}$	$\frac{142,1}{6,18}$	$\frac{1,65}{0,07}$	$\frac{27,05}{0,675}$
Муйский	$\frac{35}{308}$	7,3	$\frac{7,22}{0,18}$	$\frac{114,0}{4,95}$	$\frac{3,28}{0,01}$	$\frac{44,90}{1,113}$
Котельниковский	$\frac{64}{337}$	8,5	$\frac{5,80}{0,15}$	$\frac{73,2}{3,20}$	$\frac{0,44}{0,02}$	$\frac{8,56}{0,221}$
Сейюский	$\frac{51}{324}$	9,0	$\frac{1,96}{0,05}$	$\frac{72,9}{3,17}$	$\frac{1,09}{0,46}$	$\frac{1,75}{0,044}$
Кучехирский	$\frac{43}{316}$	9,3	$\frac{2,05}{0,05}$	$\frac{91,3}{3,98}$	$\frac{1,89}{0,081}$	$\frac{2,04}{0,051}$
Умхейский	$\frac{43}{316}$	9,25	$\frac{3,78}{0,09}$	$\frac{92,8}{4,03}$	$\frac{1,21}{0,05}$	$\frac{2,33}{0,058}$
Баунтовский	$\frac{53}{326}$	8,5	$\frac{2,81}{0,07}$	$\frac{123,1}{5,35}$	$\frac{2,40}{0,10}$	$\frac{5,45}{0,136}$
Шуринда	$\frac{68}{341}$	8,5	$\frac{4,46}{0,11}$	$\frac{168,8}{7,34}$	$\frac{1,64}{0,07}$	$\frac{10,91}{0,275}$
Ципинский	$\frac{81}{354}$	8,5	$\frac{3,91}{0,10}$	$\frac{128,0}{5,56}$	$\frac{1,86}{0,08}$	$\frac{6,45}{0,161}$
Горячинский	$\frac{54}{327}$	7,6	$\frac{4,72}{0,12}$	$\frac{144,1}{6,26}$	$\frac{2,29}{0,09}$	$\frac{29,11}{0,728}$
Нилова Пустынь	$\frac{43}{316}$	6,8	$\frac{10,74}{0,27}$	$\frac{229,6}{9,68}$	$\frac{4,60}{0,19}$	$\frac{57,30}{1,432}$
Аллинский	$\frac{70}{343}$	8,9	$\frac{3,99}{0,10}$	$\frac{93,6}{4,07}$	$\frac{0,70}{0,03}$	$\frac{1,85}{0,046}$
Пятотелевский	$\frac{68}{341}$	8,0	$\frac{38,05}{0,97}$	$\frac{522,8}{22,73}$	$\frac{3,98}{0,17}$	$\frac{112,10}{2,802}$
Гаргинский	$\frac{76}{349}$	7,7	$\frac{1,89}{0,05}$	$\frac{230,0}{10,0}$	n/o	$\frac{24,11}{0,603}$

$$\frac{\text{числ.}}{\text{зймен.}} = \frac{\text{С мг/л}}{\text{г-ион/л. } 10^3}$$

Продолжение таблицы I

Название источника	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^-	F^-	Si
	8	9	10	11	12	13
Гусихинский	<u>106,80</u> I,75	н/о	<u>286,05</u> 2,98	<u>36,17</u> I,02	<u>16,00</u> 0,842	26,57
Ирканинский	<u>73,20</u> I,20	н/о	<u>245,20</u> 2,55	<u>28,67</u> 0,81	<u>10,60</u> 0,558	7,28
Мульский	<u>119,62</u> I,96	н/о	<u>239,90</u> 2,50	<u>10,33</u> 0,29	<u>8,00</u> 0,421	16,53
Котельниковский	<u>61,05</u> I,00	<u>27,0</u> 0,45	<u>24,69</u> 0,26	<u>14,47</u> 0,41	<u>20,00</u> I,05	13,51
Сейский	<u>102,18</u> I,67	<u>27,0</u> 0,45	<u>99,87</u> I,04	<u>17,74</u> 0,50	<u>17,50</u> 0,920	23,57
Кучехирский	<u>70,15</u> I,15	<u>27,0</u> 0,45	<u>159,06</u> 1,66	<u>21,37</u> 0,60	<u>18,50</u> 0,973	29,85
Умхейский	<u>76,25</u> I,25	<u>24,0</u> 0,40	<u>144,67</u> 1,51	<u>18,50</u> 0,52	<u>13,00</u> 0,684	20,43
Баунтовский	<u>140,32</u> 2,30	<u>30,0</u> 0,50	<u>51,44</u> 0,54	<u>25,00</u> 0,70	<u>24,00</u> I,263	52,96
Шуринда	<u>170,80</u> 2,80	<u>6,0</u> 0,10	<u>170,10</u> 1,77	<u>4,65</u> 0,13	<u>20,82</u> I,095	14,07
Ципинский	<u>170,80</u> 2,80	<u>30,0</u> 0,50	<u>40,94</u> 0,43	<u>8,97</u> 0,25	<u>26,40</u> I,389	40,09
Горячинский	<u>54,90</u> 0,90	н/о	<u>318,30</u> 3,32	<u>13,57</u> 0,38	<u>2,60</u> 0,136	24,15
Нилова Пустынь	<u>76,25</u> I,25	н/о	<u>527,10</u> 5,49	<u>23,40</u> 0,66	<u>2,53</u> 0,133	16,00
Аллинский	<u>94,55</u> I,55	<u>21,0</u> 0,35	<u>90,91</u> 0,95	<u>27,57</u> 0,78	<u>13,00</u> 0,684	20,43
Питательевский	<u>39,65</u> 0,65	н/о	<u>1135,00</u> 11,82	<u>187,70</u> 5,29	<u>6,00</u> 0,316	21,89
Гаргинский	<u>110,41</u> I,81	н/о	<u>498,13</u> 5,19	<u>49,97</u> I,41	<u>11,00</u> 0,579	21,97

Продолжение таблицы I

Название месточника	Ионная сила μ	Коэффициент активности		Произведения активностей $\alpha_{Ca^{2+}} \cdot \alpha_{F^{-}}^2$	Изобарно-изотермический потенциал реакции при темп. T	
		$f_{F^{-}}$	$f_{Ca^{2+}}$		$\Delta Z_{T,P}^*$	$\Delta Z_{T,P}$
Гусихинский	0,01298	0,883	0,631	$1,63 \cdot 10^{-10}$	-14,56	+0,13
Ирканинский	0,01100	0,883	0,659	$1,57 \cdot 10^{-10}$	-13,89	+0,06
Муйский	0,01110	0,894	0,660	$1,04 \cdot 10^{-10}$	-13,79	+0,28
Котельниковский	0,00480	0,923	0,736	$1,53 \cdot 10^{-10}$	-14,95	+0,18
Сейюский	0,00727	0,909	0,703	$2,17 \cdot 10^{-11}$	-14,39	+1,42
Кучехирский	0,00793	0,907	0,694	$2,72 \cdot 10^{-11}$	-14,07	+1,20
Умхейский	0,00738	0,910	0,701	$1,68 \cdot 10^{-11}$	-14,07	+1,51
Баунтовский	0,00753	0,907	0,694	$1,23 \cdot 10^{-10}$	-14,48	+0,30
Шуринда	0,01019	0,892	0,653	$1,72 \cdot 10^{-10}$	-15,11	+0,12
Ципинский	0,00750	0,903	0,682	$1,73 \cdot 10^{-10}$	-15,72	+0,09
Горячинский	0,01218	0,886	0,639	$6,51 \cdot 10^{-12}$	-14,51	+2,22
Нилова Пустынь	0,02021	0,863	0,585	$1,09 \cdot 10^{-11}$	-14,07	+1,78
Аллинский	0,00641	0,911	0,704	$1,24 \cdot 10^{-11}$	-15,21	+1,90
Питетелевский	0,03952	0,815	0,486	$8,99 \cdot 10^{-11}$	-15,11	+0,59
Гаргинский	0,01855	0,860	0,576	$8,61 \cdot 10^{-11}$	-15,48	+0,59

Л И Т Е Р А Т У Р А

Бартон П.Б., 1961. Химическая обстановка рудоотложения и проблема переноса рудообразующих элементов при низкой температуре. В сборнике "Геохимические исследования". Отв.ред. В.В.Щербина. Изд-во И.Л., М., 358-386.

Басков Е.А., Климов Г.И., 1963. Состав и условия формирования минеральных вод Забайкалья. Труды ВСЕГЕИ, 101, 50-89.

Гаррелс Ч.Л., Крайст, 1968. Растворы, минералы, равновесия. М., "Мир", 367.

Дислер В.Н., 1971. Возможные направления эволюции углекислых вод и азотных терм областей новейшего горообразования. Бюлл.МОИП, № 3, 114-125.

Карпов Г.А., 1970. Современный флюорит в керне Больше-Банного месторождения гидротерм (Камчатка). В сборнике "Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов". Отв. ред. С.И.Набоко. М., "Наука", 110-116.

Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д., 1968. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., "Наука", 194.

Котов П.А., 1970. О характере участия водозонных вод при формировании флюоритовых гидротермальных м-й. ДАН СССР, т.194, № 5, 1175-1179.

Ломоносов И.С., 1970. Термальные воды Цилинской впадины и их минералообразующая деятельность. В сборнике "Вопросы геологии Прибайкалья и Забайкалья", отв.ред.А.И.Сизиков, Чита, 67-78.

Лурье Ю.Ю., 1965. Справочник по аналитической химии. Химия, М., 389.

Уайт Д.Е., 1958. Термальные источники и эпitherмальные рудные месторождения. В сборнике "Проблемы рудных м-й". Отв.ред. Г.А.Соколов. И.Л., М., 91-145.

Флоренсов Н.А., 1968. Байкальская рифтовая зона и некоторые задачи ее изучения. В сборнике "Байкальский рифт", отв. ред. Н.Л.Флоренсов. Изд-во "Наука", М., 40-56.

Хелгесон Г.К., 1967. Комплексообразование в гидротермальных растворах. "Мир", м., 183.

Щербина В.В., 1963. Нахождение элементов в природе в виде хлоридов и фторидов в зависимости от положения элементов в природной системе. Геохимия, № 8, 721-725.

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ГИДРОТЕРМ

Л.М.Лебедев

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Москва, СССР

За последнее десятилетие было опубликовано большое количество работ, посвященных исследованиям современных гидротерм: White (1967, 1968 и др.), Ellis and Mahon (1966), Helgeson (1968), Weissberg (1969), Brewer and Spencer (1969), Набоко (1968, 1970) и многие другие. Особое внимание исследователей привлекали такие вопросы, как металлоносность современных гидротерм, их метаморфизирующее воздействие на окружающие породы, а также минерало- и рудообразующая деятельность. Многочисленные рудопроявления, связанные с деятельностью современных гидротерм, среди которых иногда в значительных концентрациях отмечаются: самородные свинец, медь, серебро, золото, разнообразные сульфиды - сфалерит, гринокит, галенит, халькопирит, борнит, халькозин, реальгар, аурипигмент, киноварь, антимонит и многие другие рудные и нерудные минералы, определяют повышенный интерес исследователей, занимающихся проблемами геохимии гидротермальных процессов, минерало- и рудообразования.

Исключительно большое число проявлений, широкое распространение, значительные концентрации тяжелых металлов (а иногда и чрезвычайно высокие, как на Солтон-Си и Челекене), формирование рудопроявлений, достигающих в ряде случаев промышленных размеров, позволяют рассматривать современные металлоносные гидротермальные системы как рудообразующие процессы, протекающие в земной коре в настоящее время.

Среди металлоносных гидротерм отчетливо проявляется металлогеническая специализация - в водах определенного типа преобладают строго определенные компоненты. Так, для термальных рассолов Солтон-Си, Челекена и Красного моря, характерной ассоциацией рудных компонентов является: медь-свинец (серебро) -

цинк -(кадмий); количества As, Sb и Hg ничтожно малы по сравнению с вышеперечисленными компонентами.

Характерной ассоциацией рудных компонентов для слабоминерализованных хлоридных бикарбонатно-натриевых и сульфатно-натриевых термальных вод вулканических областей является мышьяково-сурьмяно-ртутная ассоциация, при исключительно низких содержаниях Pb, Zn, Cu, Cd

Следует отметить, что гидротермальные системы с мышьяково-сурьмяно-ртутной специализацией образуют тихоокеанскую As, Sb, Hg провинцию, представленную системами: Узон, Апапельская, Налычевская (Камчатка); источники Курильских островов (современная Hg минерализация в Менделеева); источники Тоя (Япония); системы Вайотапу и Ваймангу (Новая Зеландия); источники Войлинг, Эмеди, Стимбот и Сульфур-Банк (США).

Анализ распределения на планете районов проявлений современных металлоносных гидротерм вскрывает неоспоримые пространственные связи их с явлениями новейшей тектоники (термальные рассолы красного моря, Челекена, Солтон-Си) и современного вулканизма (термы Камчатки, Курильских островов, Японии, Новой Зеландии и др.). Подобное совмещение явлений не может не свидетельствовать о их генетических связях, так же как и об общей для этих явлений эндогенной природе в целом.

Несомненно, мы не можем рассматривать существующие гидротермальные системы вне взаимодействия с вмещающей их средой. В больших или меньших масштабах осуществляется обмен компонентами между термальными растворами и породами, происходит смешение гидротерм с водами других генетических типов.

Особенности взаимодействия термальных растворов с породами для ряда наиболее крупных систем в настоящее время хорошо изучены и освещены в работах С.И.Набоко (1963), *Steiner* (1953), *Ellis* (1964), *White* (1965) и др.

Следует, по-видимому, признать также, что глубинные гидротермы со значительным (если не преобладающим) содержанием ивнильной компоненты, поступая в верхние структурные этажи земной коры неизбежно вовлекаются в существующие там разнообразные геогидродинамические системы. Преимущественно ив-

нильные гидротермы разубоживаются водами доминирующих систем и в большинстве случаев, по-видимому, полностью "рассеиваются" в них, внося свою долю в формирование солевого состава последних. Тем не менее, основной солевой состав наблюдаемых нами в поверхностной части земной коры современных гидротерм определяется в основном солевым составом вод, преобладающих геогидродинамических систем конкретных регионов. Этим в известной степени обуславливаются широкие колебания как в общей минерализации гидротерм, варьирующих от 1 до 300 г/л, так и в качественном составе основных компонентов.

Отсюда вытекает одна из основных геохимических особенностей современных металлоносных гидротерм, выражающих в их неизбежной и обязательной полигенности.

Некоторые другие особенности наиболее ярко проявляются в высоко концентрированных гидротермах рассольного типа, характеризующихся высокой металлоносностью.

Наиболее высокие концентрации тяжелых металлов отмечаются в термальных рассолах Солтон-Си, Красного моря и Челекена.

Термальные рассолы Челекенского полуострова, приуроченные к отложениям крапивоцветной толщи неогена, характеризуются высокими температурами (от 50 до 80°C на устье скважин и 97-100°C в водоносных горизонтах) и исключительно высокой минерализацией (200-280 г/л). Значение pH рассолов варьирует в пределах 5,5-6,5. Величины Eh колеблются от +60 до +170 мв. В составе растворенных газов преобладают углеводороды, водород и азот. Химический состав рассолов (1У водоносный горизонт) может быть представлен следующим образом:

$$M_{264,7} \text{ Br}_{0,545} \text{ I}_{0,025} \text{ B}_2 \text{ O}_{30,085} \frac{\text{Cl}_{100}}{\text{Na}_{12} \text{ Ca}_{20} \text{ Mg}} \quad 72^\circ$$

Содержания тяжелых металлов в них колеблются: Pb от 0,1 до 200 мг/л; Cu от 0,05 до 15 мг/л; Zn от 0,1 до 9 мг/л; Cd от 0,01 до 8,5 мг/л; Tl до 3 мг/л и As до 1 мг/л. Кроме того, в рассолах отмечаются повышенные количества стронция, бария, бора и заметные количества молибдена. (Лебедев, Бугаевский, 1968; Лебедев, Никитина, 1968).

Изучение закономерностей распределения свинца, цинка, кадмия, меди, молибдена и мышьяка в рассолах Челекенской антиклинальной структуры показывает, что наиболее высокие содержания этих металлов отмечаются в рассолах из скважин, дренирующих различные водоносные горизонты в районах наиболее глубоких разломов - Главного Челекенского сброса и Алигул-Куртепинского разлома (Лебедев, Бугельский, 1967).

Предварительные данные по изучению качественных особенностей растворенных веществ методами ионного обмена показали, что хлоридные натриево-кальциевые рассолы Челекена характеризуются высокой степенью ассоциации основных компонентов, достигающей 50-60%. В случае подтверждения полученных данных другими методами, исследуемые рассолы могут быть квалифицированы как некоторое промежуточное состояние между растворами и кристаллогидратами.

Экспериментальное изучение форм нахождения тяжелых металлов в рассолах с применением ионнообменных смол (КУ-2; Дауэкс-50; АВ-17; Дауэкс-10; ЭДЭ-10) позволили установить, что тяжелые металлы находятся в рассолах преимущественно в виде отрицательно заряженных комплексных ионов, которые в процентном отношении составляют: для Pb - 85-95%; для Zn - 85-90%; для Fe - 78-85%; для Cd - 70% и для Cu - 60-70%.

Данные по анионному составу Челекенских рассолов позволяют говорить о возможности нахождения тяжелых металлов в форме комплексных ионов с Cl^- , Br^- , I^- , HCO_3^- , OH^- и SO_4^{2-} в качестве лигандов. На основе данных по константам устойчивости указанных комплексов для свинца и цинка были произведены расчеты количественных соотношений между всеми комплексными ионами, в виде которых они находятся в исследуемых рассолах. Расчеты показали, что подавляющая часть от общего количества как свинца (93,8%), так и цинка (84,7%) находится в форме анионных комплексов состава $PbCl_3^-$ и $PbCl_4^{2-}$ и $ZnCl_3^-$ соответственно. Остальное количество свинца связано в комплексах $PbCl_2^0$ (4,7%) и $PbSO_4^0$ (2,0%), а а цинка - в комплексах $ZnCl^+$ (0,84%), $ZnCl_2^0$ (1,9%),

$ZnSO_4$ (7,8%) и $ZnOH^+$ (4,76%).

Экспериментально доказана возможность присутствия в рассолах других более сложных по составу (и неустойчивых в условиях поверхности) комплексов свинца - $[Pb(CO_3)_2 Cl]^{3-}$ и $[Pb(CO_3)_2]^{2-}$ на глубине, в условиях водоносных горизонтов (Лебедев, Баранова, Никитина, 1971).

Челекенские гидротермы в процессе техногенной разгрузки выносят значительные количества рудных компонентов (в тоннах за I год): Pb - 300-350; Zn - 48-50; Cu - 35-40; Cd 35-40; As 6-8; а также 1200 т бора и 7200 т стронция. Одновременно с выносом значительная часть этих компонентов выделяется из рассолов в виде минеральных фаз, представленных: самородными свинцом, медью и серебром; сульфидами железа (метастабильные - рентгеноаморфными моносульфид железа, кубически моносульфид железа, макинавит, мельниковит и стабильный пирит); сфалеритом, гринокитом, галенитом, халькопиритом, франклинитом, магнетитом, гетитом и другими минералами из группы гидроокислов железа (Лебедев, 1967, 1970).

Выделение минеральных фаз из рассолов во многом зависит от устойчивости комплексных соединений тяжелых металлов при изменениях газового равновесия, концентрации водородных ионов (рН), окислительно-восстановительной обстановки (Eh) и смесений с сероводородными водами. Так, в одних и тех же по составу рассолах, характеризующихся значениями рН от 5,5 до 6,5; Eh варьирующим от +60 до +170 и температурах от 50 до 80°, цинк и свинец находятся в виде устойчивых комплексов $PbCl_3^-$ и $PbCl_4^{2-}$ и $ZnCl_3^-$. Поступление в эти рассолы даже незначительных количеств сероводорода приводит к разрушению комплекса $ZnCl_3^-$ и выпадению сульфида цинка.

Таким образом, в высокоминерализованных гидротермах проявляется и другая их особенность - ярко выраженные явления ассоциации ионов и комплексообразование в растворах.

В заключение автор считает необходимым еще раз подчеркнуть отчетливую взаимосвязь процессов современного гидротермального рудогенеза с явлениями новейшего рифтообразования, сейсмичности, современного вулканизма, с наиболее интенсивными теплыми потоками в зонах разрастания океанической коры.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Лебедев Л.М., Бугельский Ю.Ю. 1967. О металлоносности высоко-минерализованных термальных вод Челекена. Геол. рудн. месторожд., № 3, 82-87.

Лебедев Л.М. 1967. О современном отложении самородного свинца из термальных рассолов Челекена. Докл. АН СССР, 174, № 1 197-200.

Лебедев Л.М., Никитина И.Б. 1968. Особенности химического состава и рудность гидротерм Челекена. Докл. АН СССР, 188, № 2.

Лебедев Л.М., Бугельский Ю.Ю. 1968. Рудносимые термы Челекена. Международн. геол. конгресс. XXII сессия. Проблема 2. Генезис минеральных и термальных вод. 36-41.

Лебедев Л.М. 1970. Современные образования офагерита на полуострове Челекен. Геол. рудн. месторожд., т. XII, № 4, 84-92.

Лебедев Л.М., Баранова Н.Н., Никитина И.Б. 1971. О формах нахождения свинца и цинка в термальных рассолах Челекена. Геохимия, № 7, 823-829.

Набоко С.И. 1963. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 171.

Набоко С.И., Гловатский С.Ф. 1970. Современная рудная минерализация в кальдере Узон на Камчатке. ДАН СССР, т. 191, № 3, 684-687.

Brewer P.G., Spencer D.W., 1969. A note on the chemical composition of the Red Sea brines in "Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea". Springer-Verlag Berlin (Heidelberg) New York, 174-179

Ellis A.J., Mahon W.A.I., 1964. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1323-1357

Ellis A.J., Mahon W.A.I., 1966. Geochemistry of the Ngawha hydrothermal area. New Zealand J. Sci., 9, 440-456

Helgeson H.C., 1968. Geologic and thermodynamic characteristic of the Salton Sea geothermal system. Amer. J. Sci., 266, 129-166

Steiner A., 1953. Hydrothermal alteration at Wairakei New Zealand. Econ. Geol., 48, 1-13

Weissberg B.G., 1969. Gold-Silver ore-grade precipitates from New Zealand thermal waters. Econ. Geol., 64, 95-108

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В
ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ
МЕТАЛЛОВ

Г.Р.КОЛОНИН, Т.П.АКСЕНОВА

Институт геологии и геофизики СО АН СССР,
Новосибирск, СССР

I. После признания важной роли комплексообразования в переносе тяжелых металлов гидротермальными растворами дискуссия перешла на обсуждение конкретных видов возможных комплексов. Поскольку большинство рудообразующих металлов являются сильными комплексообразователями, то весьма вероятно, что в природном растворе сложного состава в общем случае одновременно сосуществуют несколько видов комплексов с различными лигандами. Относительная роль каждого из них будет определяться константами образования комплексов и активностями лигандов.

Г.Барнс и Г.Чаманский (1970), проведя для ряда металлов подобное сопоставление хлоридных и гидросульфидных комплексов, решили вопрос в пользу последних. В своем подходе эти авторы на основании геологических данных постулируют, во-первых, что стехиометрия комплексов различных металлов "почти идентична" и что они содержат лишь один или два лиганда.

Тем не менее из данных химии совершенно определенно следует, что комплексообразование в водных растворах как правило является ступенчатым (Sillen, Martell, 1964). При этом комплексы разных металлов сильно отличаются по своей устойчивости и стехиометрия преобладающих комплексов при конкретной активности лиганда в общем случае будет различна. Следовательно, при оценке комплексообразования необходимо учитывать суммарную активность (или концентрацию) комплексов, выражающуюся как:

$$\sum_{n=1}^M [ML_n^{+m-n}] = [ML^{+m-1}] + [ML^{+m-2}] + \dots + [ML^{+m-n}]$$

Таким образом, в многолигандном растворе со ступенчатым комплексобразованием отношение вкладов различных видов комплексов определяется соотношением типа³:

$$\sum_{n=1}^N [Mce]_n^{+m-n} : \sum_{p=1}^P [M(OH)]_p^{+m-p} : \sum_{r=1}^R [M(HS)]_r^{+m-r}$$

Для характеристики степени комплексобразования, часто удобно использовать функцию Ледена ("закомплексованность"). По своему смыслу она представляет отношение общей концентрации металлов в растворе (C_M) к концентрации его свободных ионов M :

$$\Phi = \frac{C_M}{[M]}$$

формуле:

Эту величину обычно рассчитывают по

$$\Phi = 1 + \sum_{n=1}^N \beta_n [L]^n$$

Очевидно, что теперь вклад различных видов комплексов в комплексобразование данного металла можно охарактеризовать следующим образом:

$$(\Phi_{ce} - 1) : (\Phi_{OH} - 1) : (\Phi_{HS} - 1)$$

К сожалению, в настоящее время для повышенных температур можно оценить только степень хлоридного комплексобразования, поскольку для этого вида комплексов соответствующие константы были рассчитаны Г.Хелгесоном (Helgeson, 1969). Этот автор оценил суммарное комплексобразование металлов в хлоридных растворах, рассчитав так называемые "стехиометрические индивидуальные ионные коэффициенты активности" (γ). Эти коэффициенты по своему смыслу близки к обратным величинам закомплексованной, т.е. $\gamma \approx 1/\Phi$, но являются более строгими термодинамическими функциями и их использование в принципе предпочтительнее.

³ Возможность образования смешанных комплексов с несколькими лигандами здесь не учитывается.

Вместе с тем расчет указанных коэффициентов Г.Хелгесоном в большинстве случаев был произведен на основе имеющихся в литературе концентрационных, а не термодинамических констант образования комплексов, что привело к потере ими своей теоретической строгости. Кроме того, использованные расчетные формулы не позволили учесть вообще присутствие многозарядных комплексов, таких как $FeCl_2^+$, $AgCl_3^{2-}$, $HgCl_4^{2-}$, которые при обычных концентрациях хлор-иона в растворе являются преобладающими.

Далее, при решении геохимических задач, особенно касающихся высокотемпературных растворов, далеко не всегда возможен переход на строго термодинамические величины. Более того, геологов прежде всего интересуют концентрации металлов в растворах и обусловленные ими массы переносимого вещества. Часто концентрационные величины являются определяющими и в экспериментальных исследованиях (спектрофотометрия, изучение растворимости и т.д.).

2. Учитывая все вышеуказанное нами на основании данных Г.Хелгесона были вычислены закомплексованности при 25 и 200°C $Fe(III)$, $Cu(I)$, $Cu(II)$, Ag , $Au(I)$, $Au(III)$, Zn , $Hg(II)$ и

(II) для шести концентраций хлор-иона в пределах от 10^{-2} г-иона/кг до 10 г-ион/кг (Колонин, 1971). При этом в расчете закомплексованности ртути нами предварительно была определена константа образования комплекса $HgCl_4^{2-}$ для 200°C, сведения по которому у Г.Хелгесона отсутствуют. Закомплексованность (III) также была вычислена на основании констант образования хлорокомплексов висмута для 200°C, рассчитанных нами по способу, изложенному Г.Хелгесоном и с использованием констант при нормальной температуре, имеющихся в работе В.Е.Миронова с соавторами (1968).

Полученные результаты показаны на рис. I. Перечислим самые существенные из них:

а) Закомплексованность наиболее слабых комплексообразователей - $Cu(II)$, Zn и $Fe(III)$ резко увеличивается в интервале 25 - 200°C.

б) Закомплексованность $Cu(I)$, Ag , $Pb(II)$ и $Bi(III)$, комплексы которых имеют промежуточную силу, в указанном температурном интервале повышаются незначительно (для Ag практически остается неизменной).

в) Для таких сильных комплексообразователей, как $Au(I)$ и (III) и $Hg(II)$, в интервале 25 - 200°C закомплексованность существенно уменьшается, хотя и остается в целом выше, чем для ранее перечисленных ионов.

г) Наблюдается весьма четкое выравнивание закомплексованности рассмотренных десяти ионов при повышении температуры, что при прочих равных условиях подтверждает предложение Г.Смита (1968) о приближении растворимости всех труднорастворимых веществ с ростом температуры к одному и тому же значению.

Большой интерес представляют данные о конкретном виде хлоридных комплексов, преобладающих в растворе при той или иной концентрации хлор-иона. Подобные вычисления были выполнены нами для комнатных температур и 200°C на основании учета того вклада, который при данной концентрации Cl^- вносит каждый из комплексов в общую закомплексованность, принятую за 100%.

Рис. 2 для хлоридных растворов трехвалентного железа наглядно показывает, с какими конкретными изменениями связано резкое повышение закомплексованности к 200°C. В то же время перераспределение относительного содержания отдельных комплексов свинца и висмута от 25 к 200°C не носит принципиального характера.

3. Для экспериментального изучения влияния температуры на форму нахождения некоторых металлов в хлоридных растворах был использован спектрофотометрический метод. Результаты, полученные для растворов $Cu(II)$, $Fe(III)$, $Pb(II)$ и $Bi(III)$ при температурах до 90°C, сообщались ранее (Колонин, Аксенова, 1970).

Новые опыты показали, что в хлоридных растворах $Cu(II)$ смещение равновесия в сторону образования комплексов, более насыщенных хлор-ионом, продолжается вплоть до температуры 250°C.

В частности, после появления при 90°C отчетливой полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 385$ нм, указывающей на присутствие значительных количеств иона CuCl_4^{2-} , ее быстрый и незатухающий рост продолжается и при более высоких температурах (рис.3). Это дает основание ожидать дальнейшее повышение относительной концентрации иона CuCl_4^{2-} и при температурах выше $200 - 250^{\circ}\text{C}$.

Спектр хлоридного раствора Fe (III) при 200°C подтвердил предположение о смещении равновесия при повышении температуры в направлении увеличения концентрации иона FeCl_4^- . Действительно, присутствие трех отчетливых самостоятельных полос с λ_{max} при 240, 316-320 и 355 нм, как раз характерны для тетрахлороферрат-иона. Таким образом, при допущении несущественного изменения соотношения коэффициентов молярного поглощения сосуществующих ступенчатых комплексов при нагревании, можно полагать, что для Cu (II) и Fe (III) повышение температуры по своему воздействию на комплексообразование аналогично увеличению концентрации хлор-иона.

Кроме того, сравнение экспериментальных данных с термодинамическими как будто свидетельствует о существенно более высоких концентрациях комплексов CuCl_4^{2-} и FeCl_4^- , чем это предсказывается расчетами. Действительно, при 200°C спектры растворов Cu (II) и Fe (III), содержащих $4,0 \text{ M NaCl}$ практически полностью соответствуют спектрам тетракомплексов этих ионов. В то же время из рис. 2 следует, что содержание комплекса FeCl_4^- в подобном растворе должно составлять $\sim 32\%$ (а комплекса CuCl_4^{2-} - всего 12%).

Хлоридные растворы Pb (II) и Bi (III) при спектрофотометрических исследованиях при повышенных температурах обнаруживают лишь переход небольшой части сильно насыщенных хлором комплексов в промежуточные (PbCl^+ , BiCl_2^+ , BiCl_3) Таким путем экспериментально подтверждается термодинамически намечаемое слабое влияние температуры на комплексообразование этих металлов и отличие их от Cu (II) и Fe (III).

4. Нами была также сделана попытка использовать спектрофотометрический метод для наблюдения за механизмом растворения PbS , CuS и Bi_2S_3 в четырехмолярном растворе $NaCl$ при $90^\circ C$. Эксперименты проводились в кварцевых кюветках с $l = 0,5$ см, которые весьма плотно закрывались фторопластовыми пробками. Были использованы искусственные сульфиды, синтезированные из элементарных Pb , Cu , Bi и S особой чистоты. Размер зерен составлял $0,8-0,7$ мкм. Объем раствора, находящегося в контакте с твердой фазой, был равен ~ 1 мл. Опыты длились 4 - 7 суток.

Спектр раствора, соприкасавшегося с галенитом при $90^\circ C$, уже через один час после достижения указанной температуры обнаружил полосу поглощения с $\lambda_{max} = 265$ нм и край полосы с предполагаемым максимумом порядка $205 - 210$ нм (рис. 4, кривая I). Продолжение нагревания приводило к весьма быстрому росту этой полосы с некоторым замедлением к концу опыта (кривые 2-6). Хорошо видно, что полученная картина весьма похожа на спектр поглощения раствора состава $10^{-4} M PbCl_2 + 4 M NaCl$, также показанной на рис. 4. Это дает основание говорить не только о том, что свинец в растворе $NaCl$ в контакте с PbS находится в виде хлорокомплексов, но и ориентировочно оценить его концентрацию величиной порядка $10^{-3} M$.

Растворение CuS при $90^\circ C$ сопровождается появлением в спектре поглощения ярко выраженной полосы с $\lambda_{max} = 280$ нм, которая со временем сдвигается к $270 - 275$ нм. В данном случае не наблюдается хорошей аналогии со спектром излучавшегося ранее раствора состава $10^{-3} M CuCl_2 + 4 M NaCl$. Прежде всего при растворении CuS нет характерной полосы поглощения с $\lambda_{max} = 385$ нм. Кроме того, не было обнаружено какого-либо поглощения в длинноволновой области спектра ($700 - 1000$ нм), характерного для растворов Cu (II) и придающего им соответствующую окраску. Основную полосу поглощения с $\lambda_{max} = 270 - 275$ нм мы склонны относить к хлорокомплексам одновалентной меди, растворы которых имеют спектр с полосой при $\lambda_{max} = 272$ нм (Glasner, Avenir, 1962).

Спектры растворов, находящихся в контакте с Bi_2S_3 , показывают уже через 1 час после достижения температуры 90°C появление полосы с $\lambda_{\text{max}} = 265$ нм, рост которой прослежен в течение четырех суток. Этот спектр имеет мало общего с картиной, наблюдавшейся нами ранее для раствора состава $10^{-4}\text{M BiCl}_3 + 1 \text{ M HCl} + 4 \text{ M NaCl}$. В этой области спектра должны находиться полосы поглощения комплексов BiCl_2^+ и BiCl_3 (Newman, Hume, 1957), но трудно представить, чем может быть обусловлено их устойчивое преобладание в растворе, идущее в разрез со всеми данными по устойчивости ступенчатых хлоркомплексов висмута. Предварительная проверка не подтвердила и предположение о принадлежности наблюдавшейся полосы поглощения к гидроксокомплексам висмута.

5. Гидроксокомплексы, наряду с хлоридными комплексами, могут являться одной из главных форм нахождения тяжелых металлов в растворах при процессах минералообразования. Общеизвестное усиление гидролиза с температурой заставляет ожидать появление гидроксокомплексов даже в хлоридных гидротермальных растворах, начиная с некоторых соотношений концентраций, ионов Cl^- и OH^- . Спектрофотометрический метод был использован нами для исследования в этом направлении растворов $\text{Fe}(\text{III})$, содержащих $0,01 \text{ M HCl}$ и различных концентрации NaCl и NaClO_4 (от 0 до $4,0 \text{ M}$).

Для всех растворов наблюдается монотонное усиление полос при 220 и 340 нм, свидетельствующее об увеличении глубины хлоридного комплексообразования. При 90°C аналогичная картина наблюдается только с раствором, содержащим более $0,5 \text{ M NaCl}$. Для $0,1 \text{ M}$ раствора повышение температуры приводит к смещению максимума полосы до 320 - 330 нм, а для $0,05 \text{ M}$ раствора до 310 нм. Наконец, в растворе без NaCl при 90°C можно наблюдать уже четкую полосу с $\lambda_{\text{max}} = 300$ нм. Поскольку известно, что $\lambda_{\text{max}} = 295 - 300$ нм имеет как раз комплекс FeOH^{2+} (Olson, Simonson, 1949), то наблюдавшееся нами в указанных растворах смещение полосы поглощения надежно доказывает гидролиз $\text{Fe}(\text{III})$ в этих условиях.

6. Более детально влияние температуры на устойчивость гидроксокомплексов Fe (III) было изучено в отсутствии хлор-иона на примере серий растворов $Fe(NO_3)_3$ и $Fe(ClO_4)_3$, содержащихся от 0,001 М до 3,0 М $HClO_4$. Ионная сила растворов поддерживалась равной трем введением соответствующих количеств $NaClO_4$. Нагревание до 50 и далее до 90°C приводит к значительному изменению спектров за счет возрастания поглощения в области 290 - 380 нм, обусловленного гидролизом иона $Fe^{3+} \cdot aq$. Изобестическая точка с $\lambda = 270$ нм позволяет предполагать, что главным образом образуется первый комплекс $FeOH^{2+}$.

Выполненные измерения позволили вычислить константы равновесия реакции $Fe^{3+} \cdot aq + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ при температурах 21,50 и 90°C. Их рК при ионной силе три равны соответственно 2,70; 2,46 и 1,83; рК, полученная нами для комнатной температуры, хорошо совпадает с определениями других авторов для высоких ионных сил. Энтальпия реакций в интервале 21 - 50°C по нашим измерениям составляет величину порядка 3,4 ккал/моль, что существенно ниже, чем приводится в литературе. В интервале 50 - 90°C энтальпия возрастает до 8,6 ккал/моль.

Гидролиз в растворах, содержащих хлорокомплексы, может происходить и по принципиально иной схеме - с образованием смешанных хлорогидроксокомплексов. В качестве примера спектрофотометрическим методом совместно с В.И. Белеванцевым и С.К. Ряховской была изучена реакция $AuCl_4^- + H_2O \rightleftharpoons AuCl_3OH^- + H^+ + Cl^-$. Измерения проводились при ионной силе $2 \cdot 10^{-2}$, при фиксированной концентрации хлор-иона и переменных концентрациях хлорной кислоты. Было установлено заметное усиление гидролиза в области температур 20 - 90°C, фиксирующееся понижение обеих полос поглощения иона $AuCl_4^-$ (при 225 и 315 нм) и повышением поглощения в области 270 - 290 нм, вызванного ионом $AuCl_3OH^-$.

После пересчета на "бесконечное" разбавление рК констант указанной реакции при температурах 21 и 50°C составляют соответственно 6,27 и 5,76, а ее энтальпия в данном температурном интервале - величину порядка 7,4 ккал.

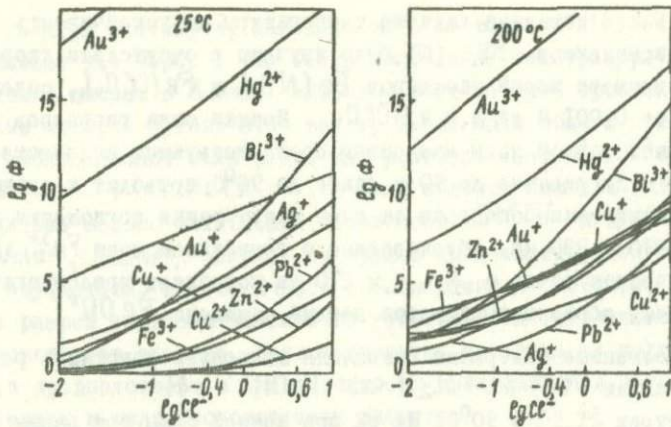


Рис. 1. Зависимость логарифмов закомплексованностей рудообразующих металлов в форме хлорокомплексов от концентрации хлор-иона в растворе при 25°C (а) и 200°C (г).

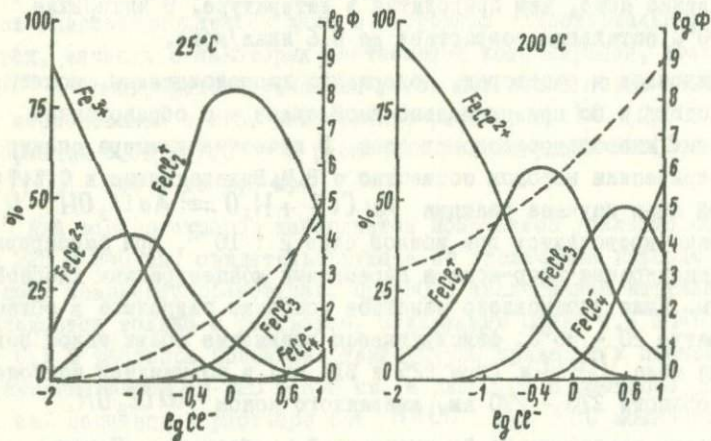


Рис. 2. Распределение конкретных хлорокомплексов Fe(III) в зависимости от концентрации хлор-иона в растворе при 25°C (а) и 200°C (г).

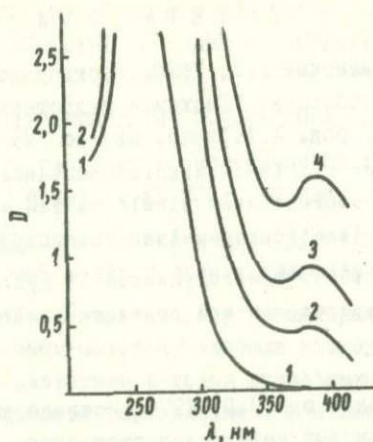


Рис. 3. Влияние температуры на спектр поглощения 0,001 М раствора CuCl_2 в 0,4 М NaCl (а) и в 3,0 М NaCl (б). 1-20°C, 2-100°C, 3-150°C, 4-200°C, 5-250°C.

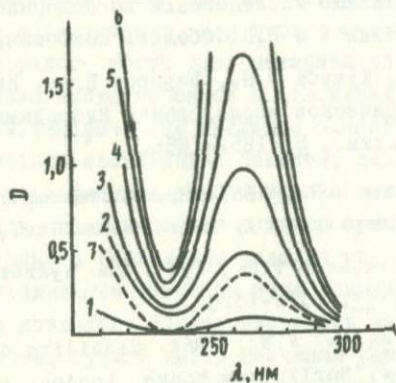


Рис. 4. Спектры поглощения 4,0 М раствора NaCl в контакте с PbS при 90°C: 1-1 час., 2-8 час., 3-24 час., 4-48 час., 5-120 час., 6-148 час., 7 - спектр поглощения раствора состава 0,0001 М PbCl_2 + 4,0 М NaCl при 90°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Барнс Х.Л., Чаманский Г.К. 1970. Растворимость и перенос рудных минералов. В сборнике "Геохимия гидротермальных рудных месторождений", отв. ред. Х.Л.Барнс. Изд-во "Мир", с. 286-324.

Glasner A., Avenur P., 1961. Absorption bands of cuprous and cupric salts in concentrated alkali halide solutions and their analytical implications. *Analyt. Chem.*, 33, 204-205

Helgeson H.C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267, 729-804

Колонин Г.Р., Аксенова Г.П. 1970. Исследование комплексообразования некоторых тяжелых металлов в растворах NaCl при 20-90°C. *Геохимия*, 1381-1384.

Колонин Г.Р. 1971. Хлоридные комплексы рудообразующих металлов при повышенных температурах (расчетные данные). В сборнике "Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970)". Отв. ред. А.А.Годовиков и В.В.Соболев. Новосибирск, с.105-117.

Мионов В.Е., Кульба Ф.Н., Федоров В.А., Никитенко Г.Ф., 1968. Потенциометрическое исследование хлоридных комплексов висмута. *Ж. неорг.хим.*, 8, 1852-1856.

Newman L., Hume D.N., 1957. Spectrofotometric study of the bismuth chloride complexes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 4576-4581

Olson A.R., Simonson T.R., 1949. The hydrolysis of ferric ion. *J.Chem.Phys.*, 17, 1322-1325

Sillen L.G., Martel A.E., 1964. Stability constants of metal-ion complexes. Burlington house, London, part I, 356 pp.

Смит Ф.Т., 1968. Физическая геохимия. Изд-во "Недра", М., 474 стр.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО
БАРИТА И НЕКОТОРЫХ ТИПИЧНЫХ АССОЦИАЦИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ
БАРИТ

Н.Е.УЧАМЕЙШВИЛИ, С.Д.МАЛИНИН, Н.И.ХИТАРОВ

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вер-
надского АН СССР, Москва, СССР

Построение количественной теории рудообразования является одной из основных задач геохимии гидротермального процесса.

Еще сравнительно недавно геолого-минералогические наблюдения были единственным методом подобных исследований, явно недостаточным. С развитием методов экспериментальной геохимии, с привлечением аппарата термодинамики и с появлением методов исследования газово-жидких включений в минералах арсенал подхода к решению задач заметно обогатился. Сами по себе геолого-минералогические наблюдения дают возможность в лучшем случае понять картину парагенезиса минеральных ассоциаций, обстановку формирования месторождений, иногда - смену ассоциаций. Экспериментальные исследования, и в первую очередь, определения растворимости минералов, могут дать материал для оценки масштабов и самой возможности переноса и отложения минералов, а в сочетании с термодинамическим анализом оценить условия устойчивости минеральных ассоциаций. Наконец, данные о химическом составе и температурах гомогенизации газово-жидких включений позволяют оценить состав рудообразующих растворов, а также температурные и барические условия минералообразования, по крайней мере предельные значения этих условий. В свою очередь такие оценки позволяют конкретизировать задачи экспериментальных исследований, судить о выборе значений параметров и тем самым сократить объем необходимых экспериментальных исследований. Таким образом намечается возможность гораздо более широкого подхода к решению задачи. Настоящая работа посвящается анализу условий баритообразования, основанному на использовании всех упомянутых подходов на материале баритовых жильных месторождений Средней Азии и Кавказа, для которых характерен сравнительно простой минеральный состав. Барит в жилах этих месторождений обычно находится в ассоциации с карбонатами,

кварцем и сульфидными минералами, главным образом дисульфидами железа, халькопиритом, галенитом, сфалеритом. Все исследованные образцы барита содержали жидкие однофазовые и двухфазовые включения с относительно низкими температурами гомогенизации - менее 110-115°C.

Представление о примерном составе гипотетических минералообразующих растворов дает рис.1, на котором изображен катионный состав включений в кристаллах барита из исследованных месторождений, полученный методом водных вытяжек. Этот метод позволяет определить не абсолютные, а только относительные содержания ионов в растворах включений.

Как видно, включения являются существенно кальцево-натровыми с колебаниями соотношений этих компонентов в широких пределах.

Анионы в подавляющем большинстве анализов представлены Cl^- и гораздо меньшей степени HCO_3^- .

Определения воды, содержащейся во включениях, выполнены прямым весовым методом, в некоторой части образцов позволили оценить абсолютные концентрации растворов. Эти последние колеблются в пределах от 0,1 до 3,0 единиц в терминах молярной силы. Концентрации Ca^{2+} , составляющие в среднем 0,1-0,4 молей в литре, достигают в отдельных анализах 1 моля. Полученные данные были использованы в качестве исходных для выбора концентраций и составов растворов, в которых исследовалась растворимость барита при гидротермальных условиях (Учамейшвили, Малинин, 1966). Наряду с растворами хлоридов Ca и Na в качестве электролитического фона были испробованы также растворы KCl и $MgCl_2$ с целью установления возможности комплексообразования в системе.

Величина растворимости барита в хлоридных растворах металлов при повышенных температурах во всех случаях больше, чем в чистой воде, и зависит от природы хлоридных растворов, их концентраций и температуры. Сложный характер зависимости является результатом сочетания ряда факторов, влияющих на растворимость: собственно электролитического эффекта, комплексообразования и образования твердых фаз сульфатов, в данном

случае $CaSO_4$ - ангидрида. Образование ангидрида наблюдалось визуально при температурах $> 230^\circ$ (Учамейшвили, Малинин и др., 1966) - в результате взаимодействия барита с концентрированными растворами $CaCl_2$ (условия образования ангидрита в равновесии с баритом будут рассмотрены ниже). Результаты экспериментальных исследований растворимости барита были обработаны на основе теории сильных электролитов. Приложимость уравнения Дебая - Гюккеля в форме второго приближения к растворам электролитов при температурах до $300^\circ C$ ранее была продемонстрирована рядом исследователей.

На рис. 3 представлены построения, иллюстрирующие применимость теории сильных электролитов к растворимости барита в растворах $NaCl$ (KCl) (Малинин, Учамейшвили, Хитаров, 1969). В растворах этого состава не происходит заметного комплексобразования, что позволило определить значения произведений активности для сульфата бария. Напротив, растворение $BaSO_4$ в растворах $CaCl_2$ и $MgCl_2$ сопровождается значительным комплексобразованием; это проявляется в заметном превышении его растворимости в растворах указанных электролитов над растворимостью в растворах $NaCl$ (KCl) с теми же значениями ионных сил. Из данных растворимости был произведен расчет значений констант нестойкости наиболее вероятных комплексов: $CaSO_4$ и $MgSO_4$.

Полученные результаты оказались в удовлетворительном согласии с литературными данными, полученными иными путями (Yeatts, Marshall, 1969; Marshall 1967) Эти результаты, а также результаты аналогичной бариту обработки данных по растворимости ангидрита, кальцита (Ellis, 1963; Малинин, 1963, 1970); и витерита (Малинин, 1970) составили ту базу, на которой рассматриваются условия образования барита и его ассоциаций с другими минералами, характерными для баритовых месторождений.

Ассоциация барит-ангидрит

Взаимное замещение барита и ангидрита определяется соотношением констант произведений активности этих соединений. Хотя константы произведения активности сульфата кальция на несколько порядков больше, чем сульфата бария во всем диапазо-

не температур, тем не менее, если принять во внимание, что концентрация иона кальция в растворах значительна, замещения барита ангидритом оказывается возможным. На рис. 3 представлены поля устойчивости барита и ангидрита для двух температур (200 и 300°) с учетом концентраций и составов растворов газовой-жидких включений. С повышением температуры для осуществления замещения ангидритом барита требуются меньшие концентрации иона кальция. Точка треугольной формы на рисунке отвечает экспериментально воспроизведенному процессу замещения в динамических условиях (Учамейшвили, Малинин и др., 1969).

Эти результаты приводят к выводу о том, что в процессе формирования месторождений барита на высокотемпературных стадиях развития этого процесса при тех концентрациях, которые даются анализом газовой-жидких включений, мог образовываться ангидрит, который затем, при относительно более низких температурах, оказался замещенным баритом или растворился без остатка. С другой стороны, можно ожидать из общих соображений сохранения его реликтов в случае захвата кристаллами других минералов. Такая находка была сделана одним из авторов: в образце кварца одного из Кавказских месторождений барита был обнаружен ангидрит в виде твердых включений.

Вероятность образования таких промежуточных фаз представляется нам важным моментом в геохимии гидротермальных процессов, т.к. в принципе это явление вероятно и для других соединений и, следовательно, выходит за рамки рассмотренного частного случая.

С другой стороны, отсутствие ангидрита в газовой-жидких включениях позволяет подойти к оценке верхнего температурного предела формирования барита, если известны концентрации кальция. На рис. 4 представлены такие верхние пределы для ряда месторождений барита. Согласно этим оценкам верхний температурный предел не превышает 230-260°. Конечно, такая оценка является очень грубой, но ее достоинство в том, что в отличие от метода гомогенизации, этот метод дает верхний температурный предел и совершенно независимым путем.

Равновесие барит - витерит.

Это равновесие может быть рассмотрено теоретически. Кроме того, для температуры 200° оно изучалось экспериментально (Хитаров, Учамейшвили, 1962). Не останавливаясь на подробностях, отметим некоторые его особенности: при низких температурах давление углекислоты уже в 0,1 атм. препятствует образованию витерита. Напротив, при температурах порядка 200° для этого требуется давление 20-30 атм. Следовательно в природных условиях можно было бы ожидать довольно широкого развития витеритообразования, причем с большей вероятностью при высоких нежели при низких температурах. Между тем в действительности дело обстоит как раз наоборот: витерит сравнительно редкий минерал и притом низкотемпературного генезиса. Причина заключается, по-видимому, в конкурирующей роли иона кальция. Как показывает расчет, для образования витерита, вместо конкурирующего кальцита, концентрация иона кальция не должна превышать порядка 10^{-4} - 10^{-5} . Между тем распространенность иона кальция в природных водах в среднем гораздо выше указанных величин.

Соображения о генезисе барита

Состояние наших знаний на сегодня о закономерностях растворимости барита в зависимости от влияния основных природных факторов - температуры, концентрации растворов, их состава - допускает в принципе количественное описание процессов формирования барита практически в любой природной ситуации, если только известен механизм процессов.

К сожалению, однако, именно незнание механизма является в настоящее время препятствием на пути построения количественной картины минералообразования, даже когда, как в настоящем случае, известны свойства растворимости соответствующих минералов и солевой состав гипотетических минералообразующих растворов.

В самом деле, можно представить себе по крайней мере три основные мыслимые схемы баритообразования:

1) Раздельное существование барий - и сульфат - ионов вплоть до момента их встречи и выпадения (алияние потоков, экстракция растворами, содержащими один из ионов, другого из вмещающих пород).

2) Возникновение сульфатного иона за счет окисления суль-

фидной серы в растворе, содержащем ион бария.

3) Осаждение барита из растворов, содержащих совместно ионы бария и сульфата за счет изменения факторов, влияющих на растворимость барита (температуры, pH, концентрации солевых компонент и др.).

Задача рассмотрения условий образования барита по первой схеме весьма неопределенна, так как концентрации обоих рассматриваемых ионов при условии их независимого существования практически неограничены. Некоторые ограничения могут быть намечены лишь со стороны концентраций ионов кальция, т.к. последние лимитируют концентрации сульфатного иона через произведение растворимости сульфата кальция. На основании принятых ранее условий максимальные значения концентраций сульфатного иона должны составлять величины порядка $10^{-1,0} - 10^{-3,5}$. Следовательно, минимальные значения концентраций бария - иона должны составлять $10^{-6,2} - 10^{-3,5}$ моля/л.

Этими выводами в сущности исчерпываются суждения о рассматриваемом механизме на основе только физико-химических критериев. Схема, построенная на окислении, в принципе не отличается от рассмотренной выше с точки зрения пределов возможных концентраций компонент.

Наконец, третья схема должна быть рассмотрена несколько подробнее. Влияние температуры на растворимость барита представлено на рис.5. Для оценки роли температурного фактора минералообразования существенно не только абсолютное значение растворимости, но в не меньшей мере и характер температурной зависимости последней. Влияние солевых компонент на растворимость барита сводится не только к возрастанию растворимости, но и к изменению самого характера растворимости: растворимость становится монотонно возрастающей с ростом температуры (Учамайшвили, Малинин и др., 1966). Таким образом, если говорить о "высокотемпературных" баритах ($150-200^{\circ}$), то можно утверждать, что они образовывались из концентрированных растворов с ионной силой не ниже 2-3. Из разбавленных растворов образование высокотемпературных баритов по рассмотренному механизму по всей видимости исключено.

Влияние кислотности-щелочности на растворимость барита обусловлено тем, что в кислых растворах сульфат бария растворим больше, чем в нейтральных за счет смещения ионных равновесий при реакции образования бисульфатного иона. Этот эффект может быть рассчитан, поскольку константы диссоциации серной кислоты изучены в широком диапазоне температур.

Наиболее часто встречающаяся ситуация, приводящая к изменению pH в условиях баритообразования, является нейтрализующее действие карбонатов на растворы кислого состава, например, за счет окисления сульфидной серы.

Можно показать, что изменение pH на 2-3 единицы, а именно от 2 до 4-5, что отвечает нейтрализующему действию карбоната кальция, должно приводить к возрастанию концентрации сульфатного иона от 10^{-3} до 10^{-2} и в результате к отделению эквивалентных количеств барита из насыщенного предварительно кислого раствора.

Итак, вероятны в принципе все рассмотренные механизмы, приводящие к образованию барита в гидротермальных условиях. Однако, решить, в какой мере эти механизмы реализуются в действительности, на основании только физико-химических данных не представляется возможным. Для этого необходимо привлечение геолого-минералогических данных для каждого конкретного месторождения. Приблизительно можно сопоставить также возможную эффективность отдельных процессов. Так, исходя из максимальных возможных значений концентраций сульфатного иона в растворе (по "кальциевому" показателю) при реакции осаждения барием может высадиться до десятка грамм барита на 1 л раствора. Лимитирующим фактором здесь будет уже концентрация не сульфатного иона, а самого иона бария.

Температурный перепад растворимости может обеспечить значительные количества барита - до 100 мг/л, однако сама по себе эта величина не является достаточно показательной, поскольку современные воззрения на гидротермальное минералообразование предполагает относительно изотермичный характер процесса, т.е. указанный перепад растворимости должен быть отнесен к полю достаточно большой протяженности.

Наконец, нейтрализация кислого барий-сульфатного раствора может приводить к отделению до 50 мг/л. Сам по себе этот последний механизм не выглядит внушительно, однако его особенностью является высокая степень локализации перепада и приуроченность его к определенным породам и минералам. Часто встречающаяся ассоциация барита с кальцитом возможно отражает именно этот последний механизм.

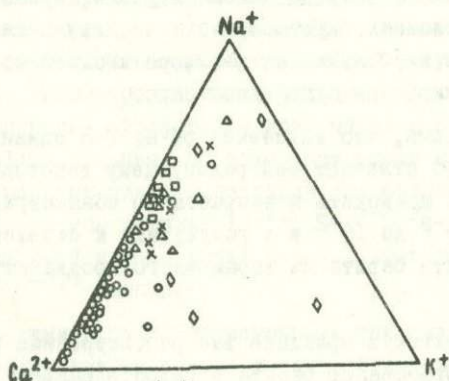


Рис. I. Диаграмма соотношения катионов в растворах включений в баритах карбонатах.

- - месторождения Закавказья.
- △ - месторождения Северного Кавказа.
- ◇ - месторождения Кара-Мазара.
- - месторождения Копет-Дага.
- × - месторождение Бестюбе (Центральный Казахстан).

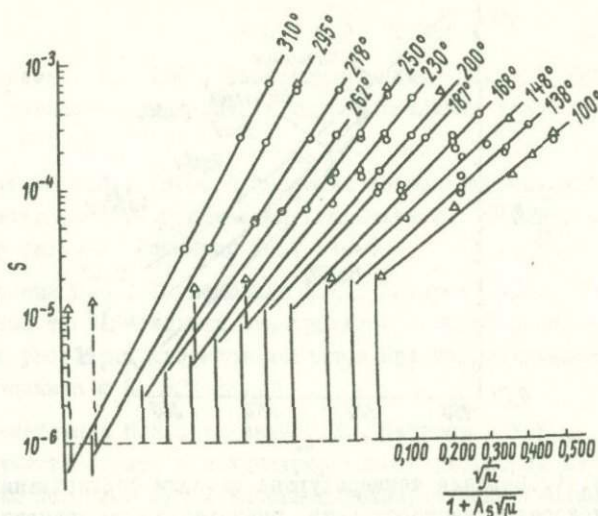


Рис. 2. Растворимость барита в растворах $NaCl$ (KCl) различных концентраций в зависимости от значений функции Дебая-Гюккеля.

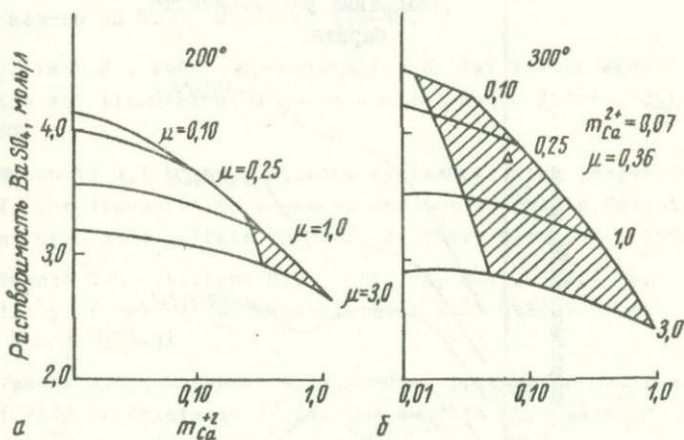


Рис. 3. Диаграмма полей устойчивости барита и ангидрида в динамических условиях в зависимости от концентрации Ca^{2+} в растворе: а - 200° , б - 300° . Штриховкой показано поле устойчивости ангидрида. Треугольник - экспериментально установленное замещение барита ангидритом.

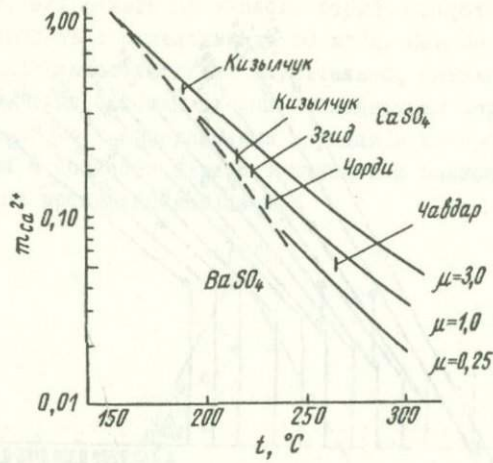
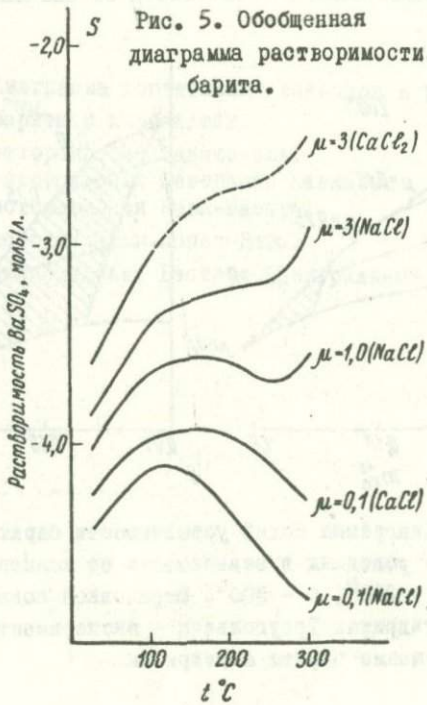


Рис. 4. Верхние температурные пределы формирования барита для некоторых месторождений, оцениваемые по концентрации Ca^{2+} в жидких включениях.



Л И Т Е Р А Т У Р А

Малинин С.Д., 1963, Экспериментальные исследования растворимости кальцита и виверита в гидротермальных условиях. Геохимия № 7, 63I-45.

Малинин С.Д., 1970. Приложение теории сильных электролитов к растворимости карбонатов (кальцита и виверита) при высоких температурах. Геохимия № 5, 540-50.

Малинин С.Д., Учамейшвили Н.Е., Хитаров Н.И., 1969. Приложение теории сильных электролитов к растворимости барита в водных растворах хлоридов металлов при гидротермальных условиях. Геохимия № 8, 927-38.

Учамейшвили Н.Е., Малинин С.Д., Хитаров Н.И., 1966. Растворимость барита в концентрированных растворах хлоридов некоторых металлов при повышенных температурах. Геохимия № 10, II93-I205.

Хитаров Н.И., Учамейшвили Н.Е., 1962. Экспериментальные данные к геохимии бария в гидротермальных условиях. В кн. "Экспериментальные исследования в области глубинных процессов", Изд-во АН СССР, М., стр. 145-49.

Ellis A.J., 1963. The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures. Amer. J. Sci., 26I, 259-267

Marshall W.L., 1967. Aqueous systems at high temperature. XX. The dissociation constant and thermodynamic functions for magnesium sulfate to 200°. J. Phys. Chem., 7I, 3584

Segnit E.R., Holland H.D., Biscardy C.J., 1962. The solubility of calcite in aqueous solutions. Geoch. Cosm. Acta, N 26, 130I-31

Yeatts R.B., Marshall W.L., 1969. Apparent invariance of activity coefficients of calcium sulfate at constant ionic strength to the critical temperature of water. J. Phys. Chem., 73, 81

РАСТВОРЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
РАСТВОРАХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ
(ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

Н.В.ВИДОР, Т.А.ШКАРУПА

Институт земной коры Сибирского отделения
Академии Наук СССР, Иркутск, СССР

Размещение некоторых золоторудных месторождений, не имеющих однозначных критериев связи с конкретными магматическими комплексами, нередко контролируется интенсивностью процессов регионального метаморфизма. Ряд специфических особенностей вещественного состава руд и структура этих месторождений характеризует их принадлежность к метаморфогенно-гидротермальному типу оруденения (Бурак, Лобанов и др., 1967). Выделение метаморфогенно-гидротермального типа золотого оруденения предполагает изучение процессов метаморфической мобилизации и экстракции Au из пород, вмещающих руды.

В гидротермальных растворах золото склонно к образованию как коллоидных, так и ионно-дисперсных систем. На различных этапах существования термогидроколлоиды значительная часть Au мигрирует в виде комплексных соединений, поведение которых изучено в условиях высоких температур и давлений. Растворимость золота в форме комплекса $[AuS]^{1-}$ измерена при температурах 80-350°C (Ogryslo, 1935; Звягинцев, 1941;

Weissberg, 1970) Рабенау и Рау (Rabenau und Rau, 1969) показали, что в высокотемпературных концентрированных хлоридно-натровых растворах комплексный хлораурат $[AuCl_4]^{1-}$ устойчив при наличии ред-окс системы со значительной положительной ЭДС и высокой активности H^{1+} .

Устойчивость тиосульфатов Au обсуждалась Н.Г.Тюриним (Тюрин, 1963). К.Фрондель (Frondel, 1939) изучил стабилизацию золотых зольей коллоидальным SiO_2 в растворах при различных концентрациях электролитов и температурах.

Ниже изложенные результаты экспериментов не совместному выщелачиванию золота и кремнезема раствором при температурах

200–400°C получены в лаборатории экспериментальной минералогии и петрографии Института земной коры Сибирского отделения АН СССР.

В качестве растворителя использована дважды дистиллированная вода и растворы хлористого натрия марки "х.ч" с концентрацией 0,001–4,51 грамм-эквивалента на I литр с pH = 2,0; 7,0; 10,0. При изучении систем $Au - SiO_2 - H_2O$ и $Au - SiO_2 - NaCl - H_2O$ золото в количестве 69 г/т нанесено на промытый плавленый кварц фракции – 0,25 + 0,16 мм. В качестве контейнеров для бидистиллята и растворов использованы вкладыши из сплава ВТ-6, помещенные в качающийся автоклав. Точность регулировки температуры $\pm 10^\circ C$. Давление воды 84, 500 и 1000 атмосфер создавалось заполнением контейнеров бидистиллятом или раствором. Продолжительность экспериментов от 8 до 24 часов. В конце опытов автоклавы закаливались или охлаждались в течение 6–12 часов. Концентрация золота в полученных растворах определена спектро-химическим методом с чувствительностью $10^{-8}\%$, количество растворенного кремнезема определено весовым и колориметрическим методом. Ионно-дисперсные формы Au выделены на анионите АВ-17.

В системе $Au - SiO_2 - H_2O$ соотношение между концентрацией золота и температурой раствора при давлении воды 500 и 1000 атм отражено на рис. I. Уменьшение количества золота в растворе с увеличением давления иллюстрируется таблицей I.

Таблица I

Концентрация золота в растворе при различном давлении H_2O и температуре 300°C

P_{H_2O} атм	84	500	1000
Продолжительность опытов, час	8	12	12
Концентрация золота, мкг/л	130,6	45,96	10,69

Концентрация ионной формы Au вычислена как разность между количеством металла в растворе и в фильтрате после разделения на анионите. Растворимость золота максимальна при 300°C (рис.2). В интервале температур 100–300°C и давлении 1000 атм

H_2O величина концентрации растворенного Au приближенно выражается линейным эмпирическим уравнением:

$$S_{Au} = 0,171(t - 100) \quad (1)$$

растворимость золота, мкг/л; t - температура, $^{\circ}C$; а при нагреве более $300^{\circ}C$ эта зависимость имеет вид

$$S_{Au} = -1,151(t - 329,3) \quad (2)$$

В растворе, полученном при $300^{\circ}C$ и давлении воды 84 атм. 68,2% золота диспергировано в виде суспензии; 22,5% - в виде коллоидных частиц, 9,3 металла по-видимому представлено анионной формой. Изотермическое повышение P_{H_2O} до 1000 атм увеличивает растворимость Au , снижая содержание коллоидного металла.

При давлении 1000 атм H_2O в интервале от $200^{\circ}C$ до $400^{\circ}C$ растворимость плавленного кварца в воде прямо пропорциональна температуре (рис.2) и может рассчитываться как:

$$S_{SiO_2} = 17,1(t - 156) \quad (3)$$

S_{SiO_2} - растворимость плавленного кварца в воде, мг/л

t - температура, $^{\circ}C$

При давлении 500 атм H_2O кривая растворимости кварцевого стекла в воде имеет максимум около $360^{\circ}C$ (рис.2). Ее аналитическое выражение

$$S_{SiO_2} = \frac{I}{0,009494 - 0,00005156 t + 7,3372 \times 10^{-8} t^2} \quad (4)$$

Растворимости плавленного кварца и золота между $200^{\circ}C$ и $300^{\circ}C$ при $P_{H_2O} = 1000$ атм линейно возрастают. Взаимосвязь между ними изображается прямой линией по уравнению: $S_{Au} = \frac{0,01 - 1,0}{t - 156} \cdot S_{SiO_2}$

Содержание мономерной кремниевой кислоты, определенное колориметрически после быстрого охлаждения растворов, достигающее максимальных значений в 149-153 мг SiO_2 на литр, не превышает концентрации раствора, насыщенного мономером при стандартных условиях. Почти весь кремнезем при охлаждении переходит в более сложные поликонденсированные формы. Зависимость между относительной степенью полимеризации и растворимостью SiO_2 представлена в таблице 2.

Таблица 2.

Относительная степень полимеризации кремнекислот
в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при охлаждении растворов до
комнатной температуры

$P_{\text{H}_2\text{O}}$, атм	500				1000			
	200	300	350	400	200	300	350	400
Температура, °C	200	300	350	400	200	300	350	400
концентрация, колориметриру- емого SiO_2 мг/л	104	149	149	141	128	140	158	141
Растворимость SiO_2 мг/л	473	1570	2365	1638	760	2485	3169	4152
Относительная степень поли- меризации, %	78,01	90,51	93,70	91,39	83,16	94,37	95,17	96,80

Полученные растворы характеризуются большими значениями pH, чем рассчитанные по литературным данным (Карпов, Кашик и др., 1968) для чистой воды и мономерной H_4SiO_4 при тех же температурах и давлениях. Наибольшее повышение щелочности установлено в растворах глубокополимеризованных кремнекислот.

Выщелачивание золота и кремнезема в хлоридно-натровых растворах проведено при температуре 300°C , давлении воды 1000 атм и продолжительности экспериментов 24 часа в неподвижных автоклавах. Зависимость между концентрацией золота и нормальностью раствора NaCl иллюстрируется рис.3. При помощи ионного обмена коллоидные частицы металла отделены от растворимых соединений Au . Коэффициенты распределения, представляющие отношение количества золота, выделенного ионитом, к содержанию металла в разделяемом растворе, показаны на рис.4. В 0,85-1,7 N растворах хлористого натрия концентрация Au на ионите мало зависит от pH исходного раствора и составляет 66,76 - 81,63% металла, находящегося в жидкой фазе. Коэффициенты распределения минимальны в более крепких рассолах.

Фракция золота, выделенная анионитом, заряжена отрицательно. Золи золота, как показано Фронделем (Frondel, 1939), в 0,24 N и более концентрированных растворах хлористого натрия несут положительный заряд. Поэтому экстракция на анионите, количественно характеризует анионную форму Au, вероятнее всего комплексные хлораураты, которые устойчиво фиксируются в 0,65-2,56 N растворах NaCl. Депрессия на кривых растворимости золота в 0,1 N растворе хлорида натрия (рис.3) находится в соответствии с данными Фронделя и обусловлена, по его мнению, коагуляцией коллоидного металла с последующей переменной знака заряда частиц Au.

Наибольшие концентрации SiO₂ в 0,001-4,5 N растворах хлористого натрия при выбранных р, Т и рН составляют 2014-3270 мг/л. Эти величины близки к растворимости кварцевого стекла в чистой воде и как-будто не зависят от концентрации солей, хотя последняя в сочетании с режимом рН регулирует процесс полимеризации и конденсации кремнекислот в охлаждающемся гидротермальном растворе (рис.5). Стабилизация в кислой среде 59,5-77,9% растворенного кремнезема, а в щелочной и нейтральной средах 35,3-44,7% растворенного SiO₂ обусловлена замедлением скорости поликонденсации кремнекислот в 0,001-1,7 N растворах хлорида натрия. В более концентрированных рассолах процесс поликонденсации значительно ускорен. Гели, образующиеся по мере охлаждения раствора, плотно обволакивают донную фазу. Смещение равновесия при поликонденсации снижает концентрацию мономера H₄SiO₄, но его относительная доля с увеличением содержания соли все же увеличивается. Стабилизация кремнекислот в 0,001-1,7 N растворах хлористого натрия очевидно обусловлена деполимеризующим влиянием Cl⁻ иона. Стабилизированные кремнекислые растворы пептизируют золотые золи, затрудняя выделение металла в донную фазу. В крепких рассолах коллоидная система SiO₂ + Au неустойчива.

Исследование состава "горных растворов" (Номикос, 1967; Будзинский, 1969) показало, что воды, фильтрующиеся в терригенных осадочных и метаморфических породах, не являются высококонцентрированными рассолами. Поэтому вполне правомерна

экстраполяция полученных экспериментальных результатов на природный процесс экстракции поровыми растворами рудных и жильных компонентов из вмещающих пород. Поскольку наибольшая растворимость золота установлена при 300°C, возможно, что метаморфогенно-гидротермальные воды в наибольшей степени извлекают металл в породах, метаморфизируемых на уровне хлорит-мусковитовой субфации фации зеленых сланцев. Рост давления H_2O , увеличивая растворимость Au , способствует мобильности его в фильтрующемся растворе. В присутствии солей степень экстракции металла зависит от ионной силы раствора (μ) и pH. Гидротермальные хлоридно-натровые растворы с pH от 2.0 до 7.0 при $0,1 \leq \mu \leq 1,7-2,56$ характеризуются преобладанием комплексных хлорауратов и стабилизацией коллоидной системы $Au + SiO_2$. В растворах с $\mu \geq 1,7$ растворенный кремнезем поликонденсируется и увлекает в донную фазу дисперсное Au . При очень малых величинах μ зависимость, существующая между растворимостью золота и кремнезема (формула 5), позволяет приблизиться к расчету потенциальной рудоносности кварца.

Таким образом размещение метаморфогенно-гидротермальных месторождений золота среди пород зеленосланцевой фации регионального метаморфизма вероятно определяется наиболее благоприятными P-T условиями процессов выщелачивания Au из вмещающих толщ.

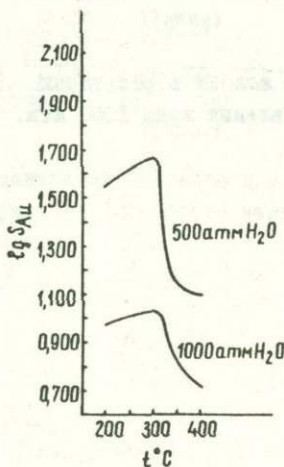


Рис. I. Зависимость концентрации золота в растворе от температуры и давления воды.

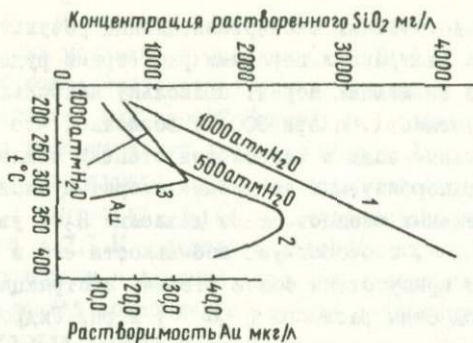


Рис. 2. Растворимости кварцевого стекла (кривые 1, 2) и золота (кривая 3) в воде при температурах 200–400°C.

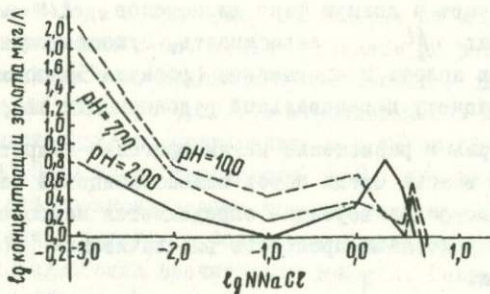


Рис. 3. Содержание золота в растворах NaCl после нагрева до 300°C при давлении воды 1000 атм.

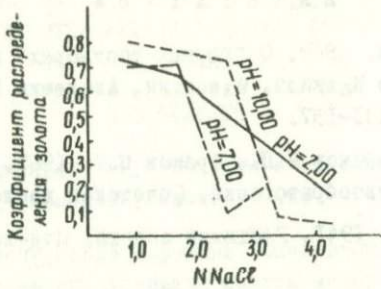


Рис. 4. Коэффициенты распределения золота между ионитом и раствором при различных концентрациях $NaCl$

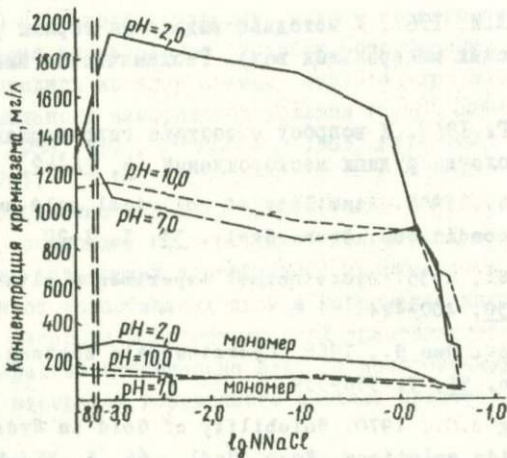


Рис. 5. Концентрация мономерной и полимерных форм кремнекислоты в растворах $NaCl$ после нагрева до $300^{\circ}C$ при давлении воды 1000 атм.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Будзинский Ю.А. 1969. О "горных растворах" кристаллических пород Северного Кавказа. Известия, Академия Наук, серия геологическая, 8, 133-137.

Буряк В.А., Лобанов М.П., Хренов П.М. 1967. К проблеме метаморфогенного рудообразования. Советская геология, 5, II-24.

Звягинцев О.Е. 1941. Геохимия золота. Изд-во АН СССР, Москва-Ленинград.

Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. 1968. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Изд-во "Наука", М.

Номикос Л.И. 1967. К методике выделения горных растворов (район Кавказских минеральных вод). Геохимические минералы, 43, 3-10.

Тюрин Н.Г. 1968. К вопросу о составе гидротермальных растворов. Геология рудных месторождений, 4, 24-42.

Fronde! K., 1938. Stability of colloidal gold under hydrothermal conditions. Econ. Geol., 32, 1, 1-20

Ogryslø S., 1935. Hydrothermal experiments with gold. Econ. Geol., 30, 400-424

Rabenu A., Rau H., 1968. Hydrothermale Zustand von Goldkristallen, 55, 7, 336-339

Weissberg B.C., 1970. Solubility of Gold in Hydrothermal alkaline sulfide solutions. Econ. Geol., 65, 5, 551-556

ИОННЫЙ ОБМЕН КАК ФАКТОР ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Н. Ф. ЧЕЛИЩЕВ

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Москва, СССР

Экспериментальное изучение показывает, что в гидротермальных и надкритических условиях многие минералы переменного состава обнаруживают способность обмениваться ионами с жидкими и газообразными электролитами (растворами, расплавами, надкритическими флюидами). Наличие ионообменных свойств у большого числа важных породообразующих, рудных и редкометалльных минералов, а также значительные скорости ионообменных реакций, позволяют отводить ионному обмену значительное место в процессах гидротермального минералообразования (*Wyart, Sabatier*, 1956, *Barrer*, 1958, 1962, *Orville*, 1963, *Iiyama*, 1966, Челищев, 1969, 1970).

Ионообменные минералы представляют собой неорганические полимеры, состоящие из заряженной полимерной матрицы и мономерных ионов, обладающих ионообменной подвижностью (Амфлетт, 1966). В отличие от ионообменных смол и неорганических стекол, ионообменные минералы обладают жесткой кристаллической структурой. Поэтому кристаллохимические факторы ионообменных равновесий с участием минералов переменного состава приобретают особое значение.

Необходимым условием появления активных центров обмена в кристаллической структуре минералов является резкая неоднородность сил связи, обуславливающая высокую устойчивость кислородных радикалов, где имеют место сильные, преимущественно ковалентные связи кислорода с центральными атомами, и наличие слабых ионных связей обменных ионов с кислородными радикалами. Эти условия наиболее полно реализуются при каркасном и слоистом мотивах структуры минералов, обеспечивающих полимеризацию координационных полиэдров с образованием 3-х и 2-х мерных полимерных матриц. Однако, наличие каркасных или слоистых структурных мотивов является условием недостаточным для возникновения ионо-

обменных свойств. Появление активных центров обмена возможно только при условии, что кислородный радикал не является электронейтральным и минерал содержит внешние ионы, компенсирующие избыточный заряд. Так, например, электронейтральный кремнекислородный каркас кварца не содержит обменных ионов, и активные центры обмена возникают в каркасных силикатах в связи с замещением кремния алюминием. То же относится и к слоистым силикатам, где такие минералы как тальк или пиррофиллит, имеющие незаряженные слои, не обнаруживают ионообменных свойств, в то время как олюды и другие слоистые минералы с заряженными слоями содержат в межслоевом пространстве обменные ионы (табл. I). Постоянное наличие ионообменных свойств у минералов переменного состава, являющихся алюмосиликатами, бериллосиликатами и т.д. легко объяснить тем, что именно в этих соединениях проявляется тенденция координационных полиэдров соединяться только вершинами своих тетраэдров (Si , B , Al , Be) или октаэдров (Ti , Zr , U), образуя каркасные или слоистые структуры. При этом не только кремний, алюминий, бор и бериллий, но также и титан, цирконий, фосфор и уран выполняют анионные функции (Белов, 1963, Белов, Бакокин, 1964, Поваренных, 1966).

Ионообменные реакции и реакции рекристаллизации резко различаются по своим кинетическим параметрам. В качестве примера можно привести кинетические параметры реакций с участием алюмосиликатов (табл. 2). Ионообменные реакции характеризуются гораздо более высокими значениями коэффициентов диффузии изоморфных ионов и значительно более низкими величинами энергий активации по сравнению с реакциями рекристаллизации. Поэтому, как правило, абсолютные скорости ионообменных реакций немного порядков выше скоростей реакций обменного разложения и рекристаллизации, а уменьшение скоростей ионообменных реакций с понижением температуры гораздо менее значительно, чем для реакций рекристаллизации (Фейф, Ферхуген, 1962, Лейон, 1967). Эти различия могут быть настолько велики, что за время установления ионообменного равновесия реакция рекристаллизации кислородного радикала пройдет на пренебрежимо малую величину. Так, например, за время установления ионообменного равновесия калия и натрия в надкритических условиях степень упорядочения кремния и алюминия в каркасе исходных образцов К-

полевых шпатов практически не изменяется.

Таблица I.

Кристаллохимическая классификация активных центров обмена

Структурный мотив кислородных радикалов	Типы активных центров обмена	Типы кислородных радикалов	Примеры
Координационный (переходник каркасному)	Катионы и анионы полостей, образующих координационно-связанные полиэдры	Титано-тантало-ниобаты	Минералы группы пироклора
Каркасный	Катионы и анионы полостей каркаса	Алюмосиликаты, бериллосиликаты, босилосиликаты, цирконосиликаты, алюмофосфаты, бериллофосфаты и т.д.	Цеолиты, фельдшпатоиды, полевые шпаты, катоплеит, амблигонит
Слоистый	Межслоевые катионы и анионы	Алюмосиликаты, титаносиликаты, ураносиликаты, уранованадаты, урановарсенаты, уранофосфаты и т.д.	Слюды, глинистые минералы, асбестовый трюфиллит, урановые слюдки

Таблица 2

Кинетические параметры ионообменных реакций и реакций рекристаллизации для алюмосиликатов в надкритических условиях

Типы реакций	Характеристика системы	E, ккал/моль	D см ² /сек 500°C
Ионный обмен	Обмен щелочных металлов для открытых структур	10-20	10 ⁻⁹
	Обмен щелочных металлов для закрытых структур	15-25	10 ⁻¹¹
Рекристаллизация	Обмен кислорода для полевых шпатов	50-60	10 ⁻¹⁶
	Обмен кремния и алюминия в кислородных радикалах	60-70	10 ⁻²⁰
	Разрушение алюмокремнекислородных радикалов	100-200	

Ионообменные минералы, как правило, проявляют различную избирательность по отношению к обменным противоионам. Наиболее значительно степень разделения зависит от температуры. С понижением температуры эффект разделения обычно усиливается. Большое влияние на степень разделения могут оказывать также свойства растворов, особенно при наличии явлений комплексобразования (Овчинников, Челищев, 1969).

Характер ионообменных равновесий определяется в первую очередь кристаллохимическими особенностями ионообменных минералов. Наши экспериментальные данные, относящиеся к таким важным минералам как щелочные полевые шпаты различной степени упорядочения, олюды, нефелин, В-сподумен, астрофиллит, пироклор, амблигонит и др., позволяют наметить основные особенности изотерм обмена в зависимости от размера и валентности обменивающихся ионов, степени упорядочения, фазовых превращений, сопровождающих ионный обмен (Челищев, 1970 в). В зависимости от характера изменения избирательности кристаллической фазы с изменением относительных концентраций обме-

нивающих ионов в растворе можно наметить пять основных типов изотерм обмена (по оси X — состав раствора, по оси Y — состав кристаллической фазы в мольных долях обменивающихся компонентов), вид которых тесно связан с особенностями кристаллической структуры минералов (табл. 3).

Изотермы первого типа характеризуются избирательностью к одному иону во всем интервале изменения концентраций. Они симметрично располагаются по одну сторону от диагонали $K=I$ и приближаются по форме к гиперболам, определяемым константами ионообменных равновесий в соответствии с законом действующих масс.

Изотермы этого типа отражают слабую зависимость избирательности от состава кристаллической фазы и наблюдаются при обмене близких по свойствам ионов для минералов с открытой структурой. Они характерны при обмене близких по размеру ионов одинакового заряда для цеолитов (Barren, 1958, 1962).

Изотермы второго типа характеризуются первоначальной избирательностью к противоиону, которая сменяется избирательностью к основному иону при пересечении диагонали $K=I$. Этот тип изотерм наблюдается обычно при обмене ионов различного заряда для минералов с достаточно открытой структурой. При обмене одновалентных катионов на двух- и трехвалентные наблюдается первоначальное избирательное поглощение многовалентных ионов, что приводит после компенсации дефицита обменных катионов к возникновению избыточного положительного заряда и смене избирательности на обратную, направленную на восстановление электронейтральности. Примером могут служить изотермы обмена натрия на кальций и барий для шабазита (Barren, 1966) или натрия и кальция на редкие земли для пироклора (Челищев, Марьина, 1971).

Тот же вид изотерм наблюдается при обмене ионов, входящих в различные структурные позиции. При этом вид изотерм будет определяться способностью обменных ионов замещать друг друга в различных структурных позициях или, говоря иначе, степенью разупорядочения. В случае образования в результате ионного обмена полностью упорядоченного промежуточного соединения будут иметь место изотермы третьего типа, характеризующиеся наличием горизонтального участка, соответствующего упорядоченному минералу постоянного состава. Очевидно, что сте-

пень разупорядочения будет определяться внешними условиями (в первую очередь температурой). Если при сравнительно низких температурах состав упорядоченного минерала слабо зависит от состава раствора, то с возрастанием температуры не только уменьшается общая степень упорядочения, но и увеличивается зависимость степени упорядочения от состава раствора. Поэтому состав раствора будет наряду с температурой выступать как фактор степени упорядочения обменных ионов. Близкие к горизонтальным участки изотерм, обусловленные упорядоченным распределением обменных ионов, наблюдаются для нефелина (Debron, 1965, Зырянов, 1969). Нами изотермы этих типов установлены при обмене калия и натрия для астрофиллита.

Изотермы четвертого типа характеризуются уменьшением избирательности к основному иону с уменьшением его количества и сменой избирательности на обратную, что для минералов с достаточно открытой структурой обычно не сопровождается изменением структуры кислородных радикалов. Такая смена избирательности может быть связана с изменением свободного внутрикристаллического объема, обусловленным различиями в размерах обменивающихся ионов. Примером может служить обмен лития и натрия, калия и цезия для цеолитов (Barrer, 1962), а также обмен лантана и иттрия для пирохлора или калия и цезия для астрофиллита, связанный с изменением дефицита обменных катионов (Челищев, Марьина, 1971).

Тот же вид изотерм наблюдается, когда ионообменное замещение основного иона, определяющего кристаллическую структуру исходного минерала, приводит к структурным изменениям кислородного радикала. Только после фазового превращения, вызванного увеличением содержания противоиона выше определенного предела, наблюдается смена избирательности на обратную. При наличии в данных условиях полной смесимости фазовое превращение не будет сопровождаться распадом исходного минерала. Характерным примером в этом отношении могут служить изотермы обмена для щелочных полевых шпатов при температурах выше максимума линии сольвуса в системе сангидин - альбит Orville, 1963, Iiyama, 1965, Челищев, 1970).

Для пятого типа изотерм обмена характерно появление двухфазной области, обусловленной распадом исходного минера-

де после достижения в результате ионного обмена концентрации насыщения. Основной особенностью изотерм этого типа является наличие вертикального участка, соответствующего устойчивости двух кристаллических фаз, где возрастание в исходном растворе одного из компонентов полностью компенсируется увеличением количества соответствующего минерала, и состав раствора удерживается на постоянном уровне вплоть до полного исчезновения одной из кристаллических фаз. Этот тип изотерм наблюдается для всех ионообменных систем, где нет полной смешиваемости в кристаллической фазе. Примером могут служить те же щелочные полевые шпаты в области сольвуса (Orville, 1963; Iiyama, 1965, Челищев, 1969). На примере щелочных полевых шпатов видно, что с ростом упорядочения кремния и алюминия в полевошпатовом каркасе обменная емкость значительно уменьшается, а степень разделения увеличивается. Есть основания считать, что эта закономерность может быть распространена и на другие минералы.

Рассмотренные типы изотерм являются простейшими. Очевидно, что возможны сложные случаи, когда суммарная изотерма содержит элементы изотерм разных типов. Особенно это характерно для минералов с достаточно закрытой структурой, у которых обменные ионы находятся в различных структурных позициях, и процесс разупорядочения, обусловленный изменением состава раствора, приводит к распаду исходного минерала. Примером могут служить изотермы для нефелина (Debron, 1965).

С изменением внешних условий в соответствии с фазовыми соотношениями в ионообменных системах может наблюдаться переход от одного типа изотерм обмена к другому. Так, например, изотерма 400°C для астрофиллита будет приближаться третьему типу, соответствующему полному упорядочению обменных ионов, а изотермы 500 и 600°C будут относиться ко второму типу, характеризующемуся значительной зависимостью степени упорядочения от состава раствора. Для полевых шпатов при температурах выше максимума линии сольвуса будут характерны изотермы четвертого типа, соответствующие смене избирательности, обусловленной переходом от моноклинного санидина к триклинному альбиту при полной смешиваемости в кристаллической фазе, а при более низких температурах — изотермы пятого типа, соответствующие распаду исходного минерала после достижения концент-

Основные типы изотерм обмена

Тип изотерм	Характеристика ионообменной системы	Примеры
I	Обмен близких по размеру ионов одинакового заряда для минералов с открытой структурой	Na-K, K-Rb для цеолитов
II	Обмен ионов различного заряда для минералов с достаточно открытой структурой	Na-Ca, Ba для цеолитов Na, Ca-TR для пироклора
	Обмен ионов, входящих в различные структурные позиции	K-Na для астрофиллита
III	Обмен ионов в системах с промежуточным полностью упорядоченным соединением	Na-K для нефелина
IV	Обмен ионов различного размера для минералов с достаточно открытой структурой	Na-Li для канкринита, K-Ca для астрофиллита, La-Y для пироклора
	Обмен ионов, сопровождающийся структурными изменениями в кислородном радикале	K-Na для щелочных полевых шпатов
V	Обмен ионов в системах с ограниченной смесимостью в кристаллической фазе	K-Na для щелочных полевых шпатов в области сольвуса

рации насыщения в результате ионного обмена.

Таким образом, коэффициенты разделения обменивающихся ионов сильно зависят от состава ионообменных минералов, как правило, значительно отличаются от единицы. Поэтому ионообменные реакции будут приводить к разделению компонентов в процессах минералообразования.

В динамических условиях удается наблюдать хроматографический эффект разделения противоионов при фильтрации растворов через колонки, сложенные ионообменными минералами. Хроматографическое разделение имеет место не только для элементов, значительно различающихся по свойствам, но и для таких близких элементов как щелочные или щелочноземельные металлы (Челицев, 1971). Это позволяет рассматривать ионный обмен как одну из причин пространственного разделения компонентов при фильтрации минералообразующих растворов через толщи пород.

Результаты экспериментального изучения ионообменных равновесий кинетики ионообменных реакций и ионообменного хроматографического эффекта показывает, что ионный обмен является одним из важных факторов геохимической дифференциации элементов в природных процессах минералообразования.

Литература

- Амфлетт Г. 1966. Неорганические иониты. Изд. "Мир", Москва.
- Белов Н.В., Белов Н.В., 1964. Кристаллохимия титанатов, цирконатов, титано- и цирконосиликатов. Геохимия, № 2.
- Белов Н.В. 1963. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд. АН СССР, 1963.
- Зырянов В.Н., 1969. Распределение натрия и калия при монокристалльном синтезе нефелина и щелочных полевых шпатов в 1М водных растворах соды и поташа. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Изд. "Наука".
- Лейси Э.Д., 1967. Скорости метаморфических реакций. - В кн. "Природа метаморфизма". Изд. "Мир".
- Овчинников Л.Н., Челищев Н.Ф., 1969. О влиянии комплексообразования на характер распределения компонентов между сосуществующими фазами. В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Изд. "Наука".
- Поваренных А.С., 1966. Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Изд. "Наукова думка", Киев.
- Файф У.С., Ферхуген Д., 1962. Кинетика метаморфических реакций. - в кн. "Метаморфические реакции и метаморфические фации". Изд. ИЛ,
- Челищев Н.Ф., 1969. Ионнообменные свойства щелочных полевых шпатов, Геохимия, № 7.
- Челищев Н.Ф., 1970. Некоторые вопросы термодинамики ионнообменных равновесий в системах типа: минерал переменного состава - раствор/пар). Геохимия, № 3.
- Челищев Н.Ф., 1970. Ионнообменные свойства породообразующих алюмосиликатов. В кн. "Экспериментальные исследования процессов минералообразования". Изд. "Наука".
- Челищев Н.Ф., 1971. К вопросу о разделении щелочных металлов на микроклине в динамических условиях. Геохимия.
- Челищев Н.Ф., 1971. Ионнообменные свойства вострофиллита в динамических условиях. Геохимия.

Челищев Н.Ф., Марьина Н.А., 1971. Ионный обмен редких земель на пирохлоре в надкритических условиях. Докл. АН СССР.

Barrer R.M., 1958. Crystalline-ion-exchangers. - Proc. Chem. Soc., v. 100

Barrer R.M., 1962. Some features of ion exchangers in crystals. Chem. Ind., p.1258

Debron J., 1965. Contribution a l'etude des reactions d'echange des ions alcalins et alcaline Terreux dans les feldspatoids. Bull. Soc. Franc. mineral. et cristallogr., v.32, 93

Iiyama T.T., 1966. Contribution a l'etude des equilibres sub-solidus du system ternaire ortose-albite-anortite a laide des reactions d'echange d'ions Na-K au contact d'une solution hidrotermale. Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr., v. 89, 442

Orville Ph. M., 1963. Alkali ion exchange between vapour and feldspar phase. Am. J. Sci., v.261, 3

Wyart J., Sabatier J., 1956. Mobillite des ions alcaline terreux des feldspathes. Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr., v.79, 444

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ХАЛЬКОПИРИТАХ

Б.ЦАМБЕЛ, Я.ЯРКОВСКИЙ

Кафедра геохимии Университета им. Коменского,
Братислава, Чехословакия

В данной работе приведены средние содержания микроэлементов Mn, Pb, Sb, As, Bi, Mo, Sn, V, Jn, Cd, Zn, Ti, Ag, Ni и Co, определенные спектрохимическим методом.

Анализ халькопирита были выполнены в спектрохимической лаборатории Геологического института университета им. Коменского в Братиславе на дифракционном спектрографе ZEISS PGS-2. Стандарты были приготовлены на основе природного халькопирита, не содержащего исследованных элементов. Результаты, полученные для некоторых элементов (Zn, Pb, Cd, Mn, Ag), проверялись атомно-абсорбционным методом.

Главной проблемой при геохимическом изучении халькопиритов является вопрос о чистоте образца, а именно, представляет ли он собой мономинеральную халькопиритовую фракцию или смесь природных минералов.

В представленной работе авторы приводят средние содержания микроэлементов в достаточно чистых образцах халькопирита. В таблице приведены результаты анализа 196 образцов халькопирита из месторождений различных генетических типов из разных районов Чехословакии и других стран. При составлении графиков частот распределения микроэлементов было кроме того использовано еще 59 анализов халькопиритов, содержащих повышенные количества только одного элемента.

Выделение халькопирита было выполнено различными способами в зависимости от качества образца и количества и степени взаимопрорастаний халькопирита с другими минералами. Отбор проводился вручную под бинокулярным микроскопом, путем магнитной сепарации и разделения в тяжелых жидкостях, а при необходимости применялась также и флотация.

На первой стадии работы нашей целью было использование в качестве критерия "степени чистоты" образцов контрольных методов анализа, таких как спектрохимические измерения избранных спектральных линий меди или железа на спектрограммах. Этот метод позволяет обнаружить прежде всего пирит и минералы с более высоким содержанием Cu (халькозин, борнит и т.д.), присутствие которых, однако, почти не сказывается на содержании других микроэлементов, но только изменяет содержание Fe и Cu .

В качестве следующего критерия степени загрязнения мы рассматривали данные спектрохимического анализа: не говорят ли они о том, что некоторые элементы содержатся в столь больших количествах, что это не согласуется с возможностью гомогенного (изоморфного) их распределения в решетке халькопирита. Таким образом уже при беглом просмотре данных спектрохимического анализа (определение избыточного содержания одного из халькофильных элементов Pb , Zn , Sb , As и т.д.) можно установить приблизительную "степень чистоты" халькопирита. Некоторые из этих образцов подвергались затем повторному разделению и дальнейшему оптическому исследованию.

Хотелось бы подчеркнуть, что мы считаем аномальным содержанием микроэлемента в халькопирите его максимальное содержание в упомянутых 255 анализированных образцах. Как правило, оно в четыре-пять раз превышает среднее значение, приведенное в таблице I под номером I3.

Следует отметить, что помимо микроскопического изучения наиболее надежным критерием определения степени загрязнения минерала является его исследование на микрозонде, позволяющее определять даже характер распределения отдельных элементов в минералах. Заметим, что мы исследовали с помощью микрозонда проанализированные халькопириты, те самые, на которых проводились спектрохимические измерения. С этой целью выделенные зерна халькопирита погружали в дентакрил и затем из них готовили полированные шлифы. Это позволило изучать один и тот же образец на электронном микроанализаторе и сравнивать полученные результаты с результатами его спектрохимического анализа.

507

Исследование с помощью электронного микроанализатора

вкуче со спектрохимическим анализом позволяет надежнее всего установить гомогенное (изоморфное) или негомогенное распределение микроэлемента в кристалле. Недостатком работы на микрозонде можно считать тот факт, что помимо низкой чувствительности анализа полученные результаты, в связи с тем, что исследуемая поверхность минерала была довольно мала, не могли быть экстраполированы на более обширные поверхности изученного минерала, тогда как спектрохимический анализ минералов позволяет получать данные о среднем содержании микроэлементов в многочисленных кристаллах халькопирита, отобранных из больших кусков руды. Комбинация обоих методов, поэтому, неизбежна при исследовании характера распределения элемента в кристаллах халькопирита.

Средние арифметические из содержаний микроэлементов в халькопиритах разнообразного генезиса из различных районов приведены в таблице I. Они представляют собой средние содержания элементов в главных сериях образцов, отобранных из большого количества месторождений. Для сравнения в таблице приведены также средние значения, обозначенные буквой "в". При вычислении этих средних значений учитывались даже анализы с небольшой контаминацией одним из микроэлементов, как об этом уже было сказано раньше. Сами аномальные содержания микроэлементов не учитывались при подсчете средних значений.

В таблице 2 приведены средние содержания микроэлементов в халькопиритах, отобранных из более крупных комплексов или из больших групп месторождений.

Обращаем внимание на тот факт, что при сравнении расположенных рядом данных о содержании микроэлементов в "чистых" халькопиритах, обозначенных буквой "а", и в слегка "контаминированных", обозначенных буквой "в", можно прийти к заключению, что эти дополнительные анализы не оказывают существенного влияния на средние арифметические значения содержания микроэлементов в халькопиритах. Этот факт доказывает также, что посторонняя примесь небольшого количества некоторых минералов, например, галенита, сфалерита или пирита, во многих

случаях существенно не влияет на общий характер содержаний прочих микроэлементов, не накапливающихся в них более интенсивно, чем в халькопиритах, не увеличивая, таким образом, их содержание в этих минералах. Обычно бывает достаточно исключить из расчета среднего значения только содержание этого элемента, являющегося главным компонентом соответствующего минерала - примеси.

Таблица частот содержаний отдельных элементов была составлена с учетом анализов, из которых рассчитывались средние содержания микроэлементов.

Чтобы объективно показать частоты содержаний отдельных элементов, они представлены в виде гистограмм, на которых данные для "чистых" и "контаминированных" халькопиритов (отмеченные точкой) показаны отдельно. Эти гистограммы показывают, что такие элементы, как Ag , Mo , Mn , Sn , Bi , имеют максимальную частоту концентраций при содержании больше нуля, но меньше 30 ppm. Это означает, что они являются постоянными компонентами халькопирита, хотя и присутствующими в малых концентрациях. Только Ag и Sn имеют кривые частот содержаний с двумя максимумами, что указывает на ограниченную изоморфную смесимость этих элементов в халькопирите. С другой стороны Ni и Co присутствуют в весьма малых количествах с преобладанием нулевых и близких к нулю содержаний, резко отличаясь тем самым от содержаний этих элементов в пиритах. Всего при построении гистограмм было использовано 286 анализов содержаний микроэлементов в халькопиритах.

В ы в о д ы

1) Авторы проверили оптическими и сепарационными методами, так же как и с помощью электронного микроанализатора, обусловлены ли повышенные содержания микроэлементов в халькопиритах, как можно было предположить, присутствием отдельных компонентов гетерогенных смесей. Было установлено, что почти во всех изученных образцах это действительно так. В чистых халькопиритах содержания микроэлементов столь малы, что они не могут быть количественно определены с помощью электронного микроанализатора. Средние содержания микроэлементов в 196

проанализированных авторами образцах халькопирита таковы (значения даны в прот: марганец 31, свинец 17, сурьма 2, мышьяк 0 (ноль), висмут 9, молибден 8, олово 48, ванадий 21, индий 7, кадмий 8, цинк 188, титан 13, серебро 55, никель 19, кобальт 7 (таблица I, колонка 13).

2) В случае тонкого взаимопрорастания с другими минералами невозможно получить чистую мономинеральную фракцию халькопирита; это наблюдается очень часто в халькопиритах. Таким образом, содержания микроэлементов в халькопиритах имеет смысл определять только в таких образцах, которые по своей природе уже являются относительно чистыми, в связи с чем их выделение может быть проведено достаточно эффективно. В нашем случае из 460 изученных образцов мы смогли отобрать только 196 чистых халькопиритов и дополнительно 56 халькопиритов, контаминированных только одним минералом. Проблема контаминации при исследовании содержаний микроэлементов в халькопиритах очень важна и следует определить понятие чистоты минерала, хотя его и нельзя понимать абсолютно.

3) Халькопириты из гидротермальных месторождений характеризуются приблизительно одинаковым набором микроэлементов и их концентраций, или отличаются друг от друга незначительно, если рассматривать первую группу "чистых" халькопиритов. Отдельные гидротермальные месторождения, однако, характеризуются особой ассоциацией микроэлементов, специфичной и для минерализации и для месторождения. Больше всего отличаются друг от друга халькопириты ликвационного и метаморфогенного происхождения.

4) Результаты определения содержаний микроэлементов в халькопиритах, полученные авторами, отличаются от таковых, приведенных в иностранной литературе, тем, что для халькопиритов установлены почти одинаковые содержания микроэлементов, особенно тех, которые не являются изоморфными (см. сравнительные кривые частоты содержаний микроэлементов в работах (Rose, 1967, Burnham, 1959 и Cambel and Jarkovsky). Было показано, что в большинстве случаев гетерогенные примеси обычных сульфидов (галенита, сфалерита, пирита, арсенопирита и др.), если они присутствуют в халькопирите в небольших коли-

чествах, существенно не влияют на содержания других микроэлементов за исключением главного элемента, слагающего минерал-хозяин.

5) Химический и спектроаналитический контроль чистоты образцов халькопирита имеет преимущество, поскольку степень чистоты выделенного минерала может быть выведена из результатов микрофотометрических измерений избранной спектральной линии меди, железа или других элементов (Si, Ca, Mg, и др.).

6) Представленная работа указывает на необходимость более эффективного выделения мономинеральной фракции индивидуальных минералов, так как эта проблема часто недооценивается и некоторые авторы, приводя результаты анализа халькопиритов, даже не упоминают методы выделения и достигнутую степень чистоты анализируемого образца. Полученные авторами результаты определения содержаний микроэлементов в халькопиритах по сравнению с опубликованными относительно более низкие.

В связи с крайне низкими содержаниями Co и Ni авторам не удалось решить проблему происхождения халькопиритов на основании изучения содержания этих элементов, как это было сделано при геохимическом исследовании пиритов и пирротитов (Cumbel, Jarkovský, 1967, 1969).

Исходя из результатов недавних исследований проблемы распространенности микроэлементов в халькопиритах авторы считают нужным высказать следующую точку зрения. Главная часть изученных элементов может обладать различным характером распределения в халькопиритах. Цинк, серебро, олово, никель, кобальт, встречающиеся в низких концентрациях, являются изоморфными, в более высоких концентрациях они встречаются как компоненты включений различных минералов.

Висмут, возможно, занимает аналогичное положение, так как 60% анализов согласно исследованиям авторов, характеризуются значениями от 1 до 20 ppm Bi.

Другая группа элементов Mo, Mn, V, Ti вероятно в определенной мере замещает атомы железа в кристаллической решетке халькопирита. Эти элементы, находясь в состоянии рассеяния, и обычно не образуют включений отдельных минералов.

присутствуют в концентрациях не более 20-30 ppm. Повышенные содержания этих элементов как правило связаны с присутствием окислов железа, карбонатов и силикатов, встречающихся в халькопиритах в виде примесей, отделить которые довольно трудно.

Индий и кадмий являются изоморфными составляющими халькопирита. Кадмий преимущественно связан со сфалеритом. Свинец, сурьма и мышьяк являются компонентами гетерогенных минеральных примесей, однако малая чувствительность аналитического определения мышьяка и сурьмы не позволяет представить удовлетворительные доказательства этого предположения.

Таблица I

Средние содержания микроэлементов в халькопиритах
(в ppm)

a - чистые халькопириты, б - анализы чистых халькопиритов, к которым прибавлены результаты анализа образцов с незначительной гетерогенной примесью одного минерала.

№ пп	Месторождение (генетический тип)	Число ана- ли- зов (об- раз- цов)	Mn	Pb	Sb	As	Bi	Mo
I	Ликвационные	8	30	44	-	-	4	10
2a	Чехия	12	22	24	-	-	11	3
2	Чехия	15	32	22	-	-	10	2
3a	Моравия+Силезия	27	34	16	-	-	3	7
3	Моравия+Силезия	32	39	17	-	-	3	7
4a	Чехия+Моравия+Силезия	39	30	18	-	-	5	6
4	Чехия+Моравия	48	36	18	-	-	29	5
5	Татровепориды (Словакия)	10	15	10	-	-	7	7
6a	Спишко-Гемерские Рудные горы	70	30	16	3	-	7	10
6	Спишко-Гемерские Рудные горы	89	41	11	36	-	10	9
7a	Зарубежные	27	41	9	-	-	6	6
7	Зарубежные	31	43	18	-	-	7	9
8a	Банска-Штьявница	18	50	49	-	-	16	13
8	Банска-Штьявница	38	38	100	-	-	42	12
9a	Зарубежные субвулка- нические	10	7	5	-	-	34	6
9	- " -	14	23	4	-	-	30	5
10	ЧССР+иностраные гид- ротермальные	150	31	15	2	-	6	8
11	ЧССР+иностраные суб- вулканические	28	34	31	-	-	22	10
12	Гидротермальные все вместе	178	31	17	2	-	9	8
13	Метаморфизованные осадочные	9	74	27	-	-	28	10

Продолжение таблицы I

№ пп	Месторождение (генетический тип)	Число ана- лиз. (об- раз)	Mn	Pb	Sb	As	Bi	Mo
------	-------------------------------------	---------------------------------------	----	----	----	----	----	----

- I - халькопириты из месторождений ликвационного типа (Старе Раиско, Норильск, Седбери)
- 2а, 2 - халькопириты из гидротермально-плутогенных месторождений на территории Чехии
- 3а, 3 - халькопириты из гидротермально-плутогенных месторождений Моравии и Силезии (ЧССР)
- 4а, 4 - халькопириты из гидротермально-плутогенных месторождений Чехии, Моравии и Силезии
- 5 - халькопириты из гидротермально-плутогенных месторождений татровепоридов, включая оруденение в пермских отложениях Шпанья долина и Полкенове (Западные Карпаты)
- 6а, 6 - халькопириты из гидротермально-плутогенных месторождений Спишко-Гемерских Рудных гор (Восточная Словакия)
- 7а, 7 - халькопириты из гидротермально-плутогенных месторождений зарубежных стран
- 8а, 8 - халькопириты из гидротермально-субвулканических месторождений района Банска-Штьявницы и Годрума
- 9а, 9 - халькопириты из гидротермально-субвулканических месторождений зарубежных стран
- 10 - халькопириты из гидротермально-плутогенных месторождений ЧССР и зарубежных стран, проанализированные авторами
- 11 - халькопириты из гидротермально-субвулканических месторождений, проанализированные авторами
- 12 - халькопириты из гидротермально-плутогенных и субвулканических месторождений ЧССР и других стран, проанализированные авторами
- 13 - халькопириты из осадочных более или менее метаморфизованных месторождений колчеданного типа (Злеты Горы, Смоляник, Балак-Румыния)

Продолжение таблиц I

№№ VII	Sn	V	Jn	Cd	Zn	Ti	Ag	Ni	Co
I	15	19	8	38	42I	32	64	2884	257
2a	18	7	4	-	68	35	112	16	2
2	16	5	4	3	98	42	108	16	3
3a	32	21	7	7	176	20	75	22	11
3	37	18	8	33	153	34	62	21	9
4a	28	17	6	5	142	24	87	20	8
4	30	14	7	23	131	36	73	19	17
5	40	21	5	15	134	22	25	26	30
6a	75	20	9	12	226	9	40	18	5
6	81	20	9	12	205	8	46	13	6
7a	48	20	7	4	124	7	35	39	4
7	47	24	9	8	391	5	44	24	8
8a	17	28	7	11	337	11	117	2	5
8	13	24	5	13	359	19	125	6	93
9a	17	25	-	-	130	4	34	4	6
9	20	25	2	4	153	4	39	8	5
10	53	20	8	8	174	13	49	22	8
11	17	27	4	7	263	8	9	2	5
12	48	21	7	8	188	13	44	19	7
13	119	31	24	22	393	46	87	5	37

Таблица 2

Сравнение частот оодержаний микроэлементов в халькопиритах (в ppm)

Элемент		0	I-20	2I-40	4I-60	6I-80	8I-100	10I-200	20I-300
Mn	I	67	107	28	11	8	10	25	14
	2	72	178	28	13	9	22	35	26
	3	139	292	56	24	17	32	60	40
Sb	I	245	-	-	-	4	-	15	2
	2	208	-	-	-	-	3	1	5
	3	453	-	-	-	4	3	16	7
Bi	I	104	130	11	10	4	2	11	2
	2	252	71	18	8	5	9	11	3
	3	351	226	29	18	9	11	22	5
Mo	I	102	175	-	-	1	1	-	-
	2	244	108	9	4	5	7	2	7
	3	341	283	9	4	6	8	2	7
Sn	I	36	135	21	17	19	9	16	11
	2	105	102	68	29	17	30	41	6
	3	141	237	89	46	36	39	57	17
Jn	I	160	103	5	6	1	1	2	-
	2	120	179	23	29	13	9	13	3
	3	280	276	28	35	14	10	15	3
Cd	I	231	-	-	-	32	1	13	1
	2	292	34	24	9	8	13	5	3
	3	523	34	24	9	40	14	18	4
Ti	I	90	148	8	7	1	2	13	5
	2	7	-	-	-	-	-	4	-
	3	97	148	8	7	1	2	17	5
Ag	I	12	127	35	17	12	17	25	14
	2	43	106	54	41	22	39	41	13
	3	55	233	89	58	34	56	66	27

Продолжение таблицы 2

Эле- мент		0	1-20	21-40	41-60	61-80	81- -100	101- -200	201- -300
Ni	1	103	109	21	8	4	6	5	6
	2	219	138	21	13	7	14	8	4
	3	322	249	42	21	11	20	13	10
Co	1	147	85	6	10	2	5	7	2
	2	196	164	26	16	7	10	5	5
	3	343	251	32	26	9	15	12	7
Pb	1	109	89	20	9	8	4	8	4
	2	9	-	-	-	-	-	1	2
	3	114	90	20	9	8	4	9	6
Zn	1	34	1	-	-	55	1	49	11
	2	5	-	-	-	-	-	1	3
	3	39	1	-	-	55	1	50	14
V	1	96	88	1	-	86	-	-	1
	2								
	3	96	88	1	-	86	-	-	1

Пояснения:

- № 1 - анализы Cambel, Jarkovskij
 № 2 - анализы Rose, Burnham и др.
 № 3 - суммарные данные

В колонке, помеченной "0" (нуль), даны содержания микроэлементов ниже предела чувствительности спектрохимического анализа.

Продолжение таблицы 2

Элемент	30I- -400	40I- -500	50I- -700	70I- -1000	100I- -5000	500I- 10000	10000
Mn	3	1	2	-	3	-	-
	10	9	14	6	6	3	1
	13	10	16	6	9	3	1
Sb	-	1	2	3	4	-	-
	-	3	2	3	1	2	1
	-	4	4	6	5	2	1
Bi	1	-	-	1	2	-	-
	1	3	3	4	7	-	-
	2	3	3	5	9	-	-
Mo	-	-	-	-	-	-	-
	5	4	4	3	4	-	-
	5	4	4	3	4	-	-
Sn	5	4	4	-	3	-	-
	7	4	4	7	9	1	-
	12	8	8	7	12	1	-
Jn	-	1	-	-	-	-	-
	4	-	-	3	-	-	-
	4	1	-	3	-	-	-
Cd	1	1	-	-	-	-	-
	1	1	1	-	-	-	-
	2	2	1	-	-	-	-
Ti	2	-	1	-	2	-	-
	4	-	-	-	-	-	-
	6	-	1	-	2	-	-
Ag	5	2	1	2	2	-	14
	9	6	9	11	16	-	1
	14	8	10	13	18	-	15
Ni	-	1	-	-	14	-	-
	1	1	2	2	5	1	-
	1	2	2	2	19	1	-
Co	-	1	3	4	5	-	-
	1	1	1	2	2	-	-
	1	2	4	6	7	-	-

Продолжение таблицы 2

Элемент	30I- -400	40I- -500	50I- 700	70I- 1000	100I- -5000	500I- 10000	10000
Рв	6	2	4	2	II	-	-
	I	I	2	-	-	-	-
	7	3	6	2	II	-	-
Zn	24	20	22	18	2I	II	10
	-	I	2	4	I	-	-
	24	2I	24	22	22	II	10
V	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-

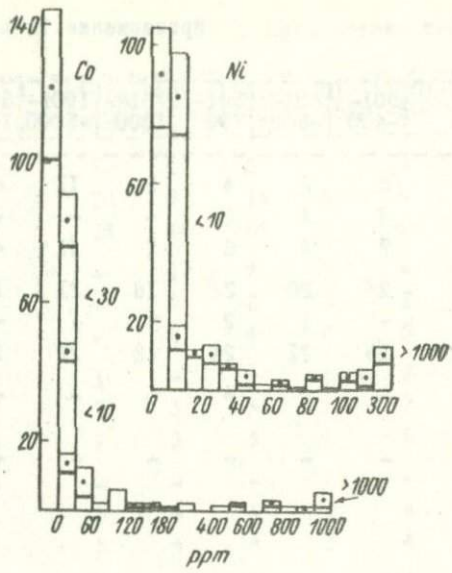


Рис. 1

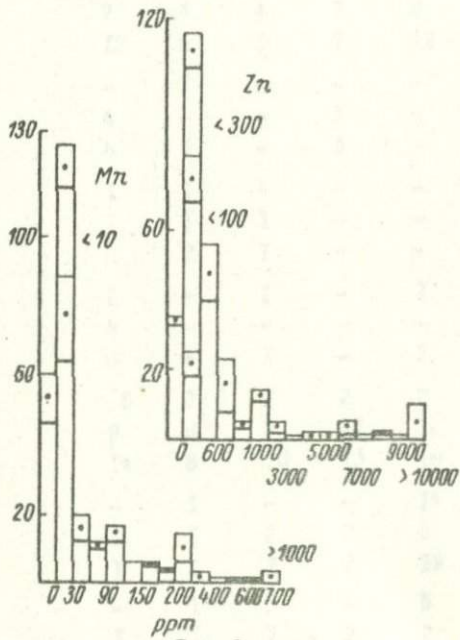


Рис. 2

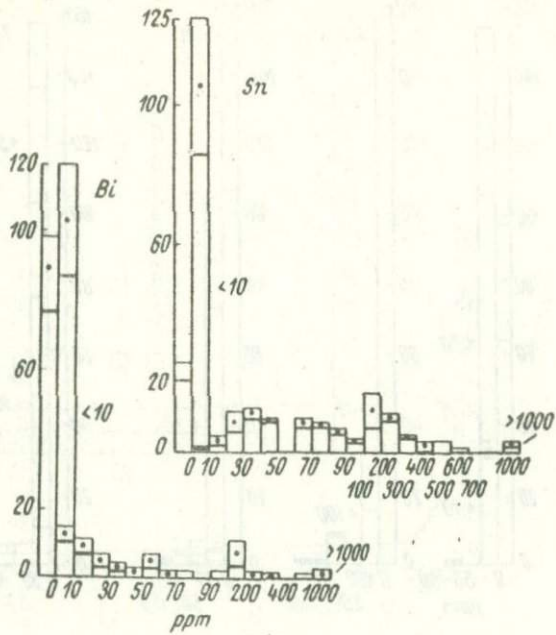


Рис. 3

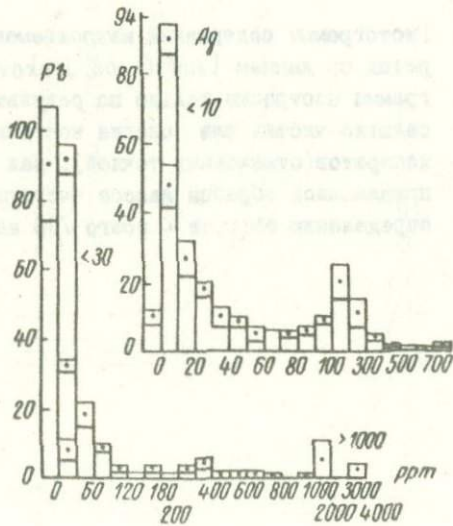


Рис. 4

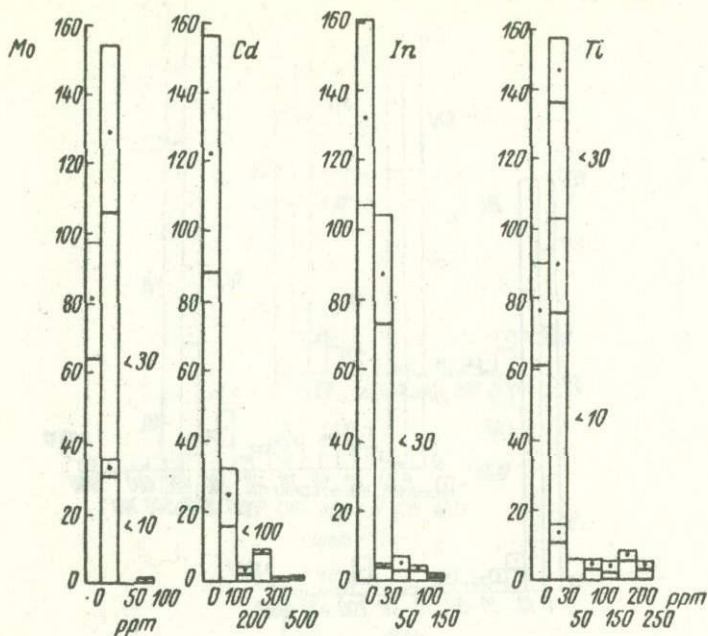


Рис. 5

Рис. 1-5 Гистограммы содержания микроэлементов в халькопиритах по данным Sambel and Jarkovský (гистограммы построены только по результатам анализа абсолютно чистых или слегка загрязненных халькопиритов (отмеченных точкой), так что во внимание принимались образцы класса чистоты "0" и "I" по определению авторов - всего 196 анализов).

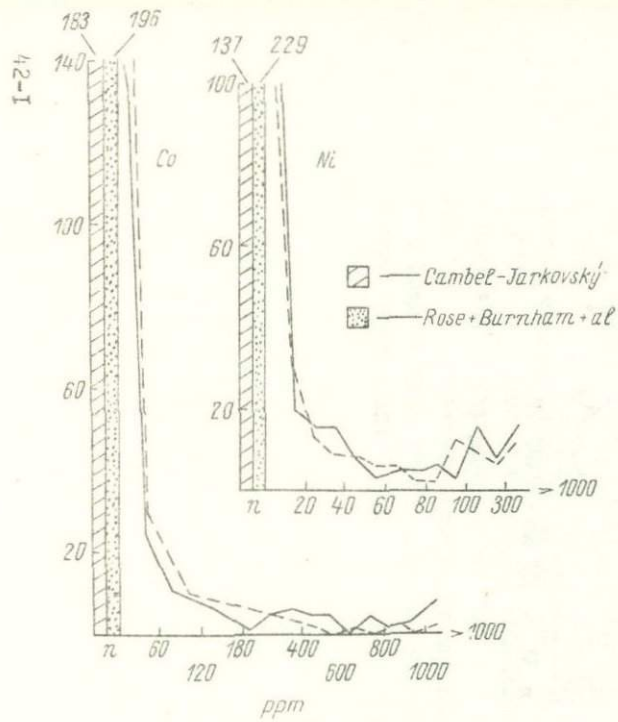


Рис. 6

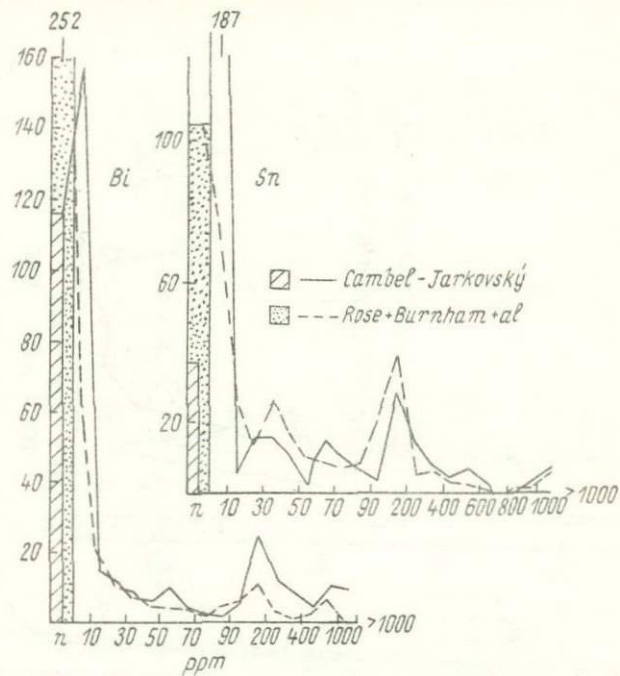


Рис. 7

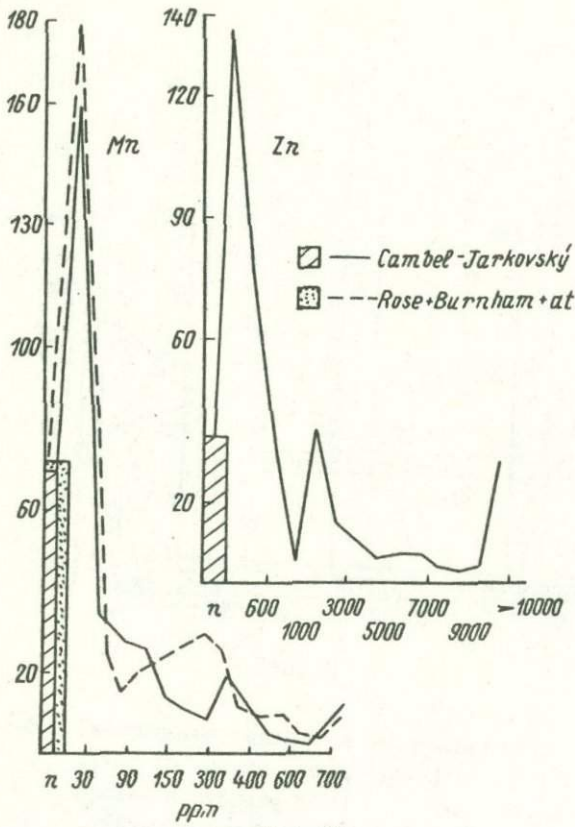


Рис. 8

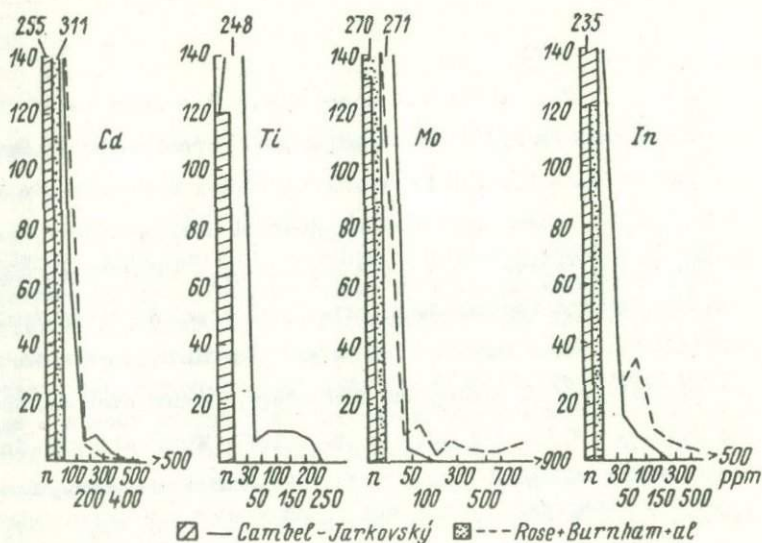


Рис. 9

Рис. 6-9 Сравнительные кривые частот содержаний микроэлементов по данным Cambel and Jarkovskij, Rose и Burnham et al. Кривые частот содержаний, построенные по результатам анализа Cambel and Jarkovskij, основаны на 352 определениях, отмеченных знаком степени чистоты "0", "1" и "2". Буквой "h" обозначены содержания микроэлементов ниже предела чувствительности спектрохимического метода определения.

Литература

- A u g e r P. E., 1961: Zoning and district variations of the minor elements in pyrite of Canadian gold deposits. *Econ. Geol.* 36, Lancaster. - B a d a l o v S. T., P o v a r e n n y c h A. S., 1969: Izomorfnyje elementy-primesi chalkopyritov. *Geol. Žurnal* 29, 6, Kyjev. - B u r n h a m C. W., 1959: Metallogenic Provinces of the Southwestern United States and Northern Mexico. Bulletin 65, State bureau of mines and mineral resources New Mexico Institute of Mining and Technology, Campus station, Socorro, New Mexico. - F l e i s c h e r M., 1955: Minor elements in some sulfide minerals. *Econ. Geol., Fiftieth Anniv., Vol., Lancaster.* - G a v e l i n S., G a b r i e l s o n O., 1947: Spectrochemical investigations of sulphide minerals from the ores of the Skellefte district. *Sver. Geol. Undersök., 491, Stockholm.* H a w l e y J. E., N i c h o l I., 1961: Trace elements in pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite of different ores. *Econ. Geol.* 56, 3, Lancaster. - H e g e m a n n F., 1943: Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit. *Zeitschrift f. angew. Min., 4, Berlin.* - H e g e m a n n F., S y b e l G., W i l k G., 1955: Spektralanalyse von Pyrit und Kupferkies, *Metallwissenschaft und Technik* 9, 21/22, München. - J a r k o v s k ý J., P l š k o E., S t r e š k o V., 1972: Spectrochemical methods of microelements determination in chalcopyrites. *Geochemical Data* 2, Praha /in press/. - R o s e A. W., 1967: Trace elements in sulfide minerals from the Central district, New Mexico and the Bingham district, Utah. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 31, 4, Oxford - London - New York - Paris.

СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В СУЛЬФИДАХ И КАССИТЕРИТЕ КАК ИНДИКАТОР ТЕМПЕРАТУРЫ И ГЛУБИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КОМСОМОЛЬСКОГО РАЙОНА (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК СССР).

Е.А.РАДСЕВИЧ, А.М.КОКОРИН, Д.К.КОКОРИНА, П.Г.КОРОСТЫЛЁВ
Дальневосточный геологический институт АН СССР,
Владивосток, СССР

Месторождения залегают в юрских осадочных породах, нижне- и верхнемеловых вулканитах, а также в массивах верхнемеловых гранитоидов. Они представлены метасоматическими кварц-турмалиновыми зонами, обрамленными чехлами серицитового или пропилитового изменения. Кварц-турмалиновые метасоматиты рассеяны прожилками и жилами кварца с касситеритом, вольфрамитом, шеелитом, арсенопиритом, а затем кварцево-сульфидными жилами и прожилками с пирротином, халькопиритом, и самыми поздними кварц-карбонатно-сульфидными прожилками с галенитом, сфалеритом и сульфантимонитами свинца.

В районе ярко проявлена горизонтальная зональность минерализации, которая выражается в смене по направлению с юго-запада (от Чалбинского гранитного массива) на северо-восток молибденовой минерализации — оловянно-вольфрамово-висмутовой-олово-медной-олово-полиметаллической-сурьмяно-ртутной.

Горизонтальная региональная зональность подчеркивается также значительным повышением в северо-восточной части района содержания ртути в породах, которое составляет $3 \cdot 10^{-4}\%$, т.е. на два порядка выше, чем в породах юго-западной площади. Может быть это повышенное содержание ртути в породах, так же как и наличие сурьмяно-ртутных проявлений в северо-восточной части района, отражает не только снижение температуры с удалением от интрузива, но и влияние неподалеку расположенного Амуро-Уссурийского глубинного разлома, трансформирующегося по шлиховым ореолам ртути.

Изучение физических свойств и состава (особенно содержания элементов-примесей) минералов в сочетании с термо-барометрическими исследованиями позволяет установить дополнительные критерии зональности оруденения, а также изменение тем-

пературы и состава растворов с удалением от магматического источника и во времени.

С удалением от Чалбинского массива, наряду с изменением соотношения металлов в рудах, меняется генетический тип оруденения, а вместе с ним и детали минералогического состава, в том числе физические свойства, химизм и тонкие геохимические особенности минералов. В Чалбинском массиве и зоне его экзоконтакта встречаются пегматоидные образования, грейзены, кварц-турмалиновые зоны; некоторые из них с касситеритом, вольфрамитом, висмутином. Сульфиды здесь мало распространены. Широко распространенный по всей площади района турмалин в этих высокотемпературных зонах имеет свои особенности: он относительно обогащен магнием (до 8,0% MgO при 5-12% $FeO + Fe_2O_3$) и отвечает дравиту (рис. 1).

Касситерит, приуроченный к прожилкам кварца, секущим черные турмалиниты и сопровождающийся голубым переротленным турмалином, как это вообще характерно для относительно высокотемпературных оловорудных проявлений, образует кристаллы близкие к изометричным с простыми формами (110), (111), (101), (001) (рис. 2). Он относительно обогащен бериллием (0,00018-0,0035%).

Термометрические исследования подтверждают высокотемпературный характер минерализации. Кварц из пегматоидных образований, наряду с газово-жидкими, содержит кристаллические многофазные включения, образованные при температурах, превышающих 600° ; для грейзенов и кварц-почевошпатовых жид с многофазными и газово-жидкими включениями определены температуры, соответственно, $550-500^{\circ}$ и $500-450^{\circ}$. Сравнительно высокие температуры (порядка $450-400^{\circ}$) характеризуют и кварц-турмалиновые оловоносные зоны (рис. 3). Приближенные подсчеты показывают высокую концентрацию рудообразующих растворов (до 30 вес.%), их сложный состав с преобладанием хлоридов щелочных металлов; pH растворов изменяется от 5,5 до 7,8.

В центральной (главной продуктивной) части района развиты многочисленные протяженные пластиноподобные метасоматические кварц-турмалиновые зоны, окруженные чехлом серицитового изменения, но лишь некоторые из них оловоносны.

Кварц-турмалиновые метасоматиты развивались при температурах 360–310⁰. Причем температура снижалась в сторону боковых кварц-серицитовых ореолов (рис.4). Наложение секущих касситеритоносных кварцевых прожилков отмечено повышением температуры (340–400⁰). В дальнейшем происходило понижение температуры растворов, осложнявшееся временными повышениями. Подобную эволюцию удастся проследить по зонам кристаллов, длительно развивавшихся в пустотах (рис.5).

В пределах центральной и северной площади особенно отчетливо проявлены изменения минералов по вертикали, а также от зоны к зоне. Касситерит и здесь приурочен к прожилкам, секущим кварц-турмалиновые породы. Он сопровождается вольфрамитом, шеелитом, реже арсенопиритом; широко развиты более поздние сульфиды — пирротин, халькопирит, сфалерит и галенит.

Турмалин метасоматитов по составу относится уже к шердравитовому ряду с преобладанием шерлитовой составляющей (до 28% суммарного железа и до 5% MgO) примерно равным соотношением закисного и окисного железа (от 2,0 до 15,0%).

Касситерит образует удлиненные призматические кристаллы с главными простыми формами (110), (111) и (321) (рис.6); содержание элементов-примесей в касситеритах варьирует в широких пределах, изменяясь от зоны к зоне. Касситерит содержит уже меньше бериллия (0,00004–0,00035%), но больше ниобия (до 0,086%) и вольфрама (до 0,8%). С глубиной количество примесей таких, как индий, скандий и бериллий понижается, а вольфрама, ванадия увеличивается в 1,5–2,0 раза.

Минеральные ассоциации рудных зон центральной площади образованы при температурах не выше 400⁰ (глубокие горизонты) и 340–360⁰ верхние горизонты. В процессе рудообразования происходило понижение температур от 380 до 70⁰, которое иногда осложнялось незначительными повышениями. Намечается закономерное снижение температуры образования кварца вверх по зоне. Так, для кварц-касситеритовой стадии подобный температурный градиент равен примерно 10⁰ на 100 м.

На основании изучения включений можно предположить, что концентрация гидротермальных растворов не превышала здесь

5-10 г/л. В составе их вначале преобладали хлориды щелочей, а в конце минералообразования значительно возростала роль бикарбонат-иона. Щелочность-кислотность растворов изменялась в широких пределах (для кварц-касситеритовой стадии от 6,4 до 7,5; для кварц-сульфидной - от 5,6 до 7,4), однако, в целом в процессе рудообразования растворы оставались близнеитральными.

В северной части района среди вулканитов, в удалении от интрузивных тел и вообще выше по разрезу, рудные зоны представлены жилообразными телами прожилковой (главным образом галенит-сфалеритовой) минерализацией. С глубиной и здесь появляются метасоматические пластины оловоносных кварцевых турмалинитов. Турмалин в этих зонах обогащен окисным железом (до 18,5% Fe_2O_3 против 8-10% FeO). Присутствующий здесь вольфрамит также содержит повышенные количества железа (до 20% FeO) и по составу отвечает фербериту. Кристаллы касситерита отличаются обелисковидной формой (рис.6) и содержат повышенные количества Sr и Zn . Геохимические особенности сульфидов также своеобразны.

С глубиной количество примесей в минералах северных зон также меняется: в касситерите уменьшается содержание почти всех примесей (индия, скандия, бериллия, ванадия) примерно в 1,5-2,0 раза на интервале 150-200 м. (пределы колебаний остаются общими для района).

По включениям в кварце установлено, что отложение сульфидных минералов верхних горизонтов зон происходило при 240-270°, для кварц-касситеритовой ассоциации головных частей рудных зон - 300-320°. Здесь также намечается понижение температуры минералообразования вверх по зоне (около 20° на 100 м.). Качественная оценка концентрации и состава растворов указывает на их сравнительно низкую концентрацию (до 3-5 г/л) и преимущественно бикарбонатный состав; pH растворов изменяется в пределах от 6,5 до 8,0.

Как показывает сравнение минерализации отмеченных площадей-юго-западной, центральной и северной, а также данные по термометрии, в плане всего района проявлена горизонтальная зональность, которая подчеркивается как зональным распределе-

нием металлов, так и сменой генетических типов рудопоявлений и изменением типоморфных особенностей минералов. Видимо эта зональность обусловлена изменениями термического режима в связи с погружением кровли гранитного Чалбинского массива.

В удалении от Чалбинского массива, в пределах центральной площади на характер примесей в касситерите и морфологические особенности его кристаллов заметное влияние оказывает расположение руд относительно мелких массивов гранитоидов повышенной освоенности, приуроченных к широтным нарушениям. Температуры образования рудоносного кварца вблизи массивов выше, чем на удалении от них. Однако на более поздних стадиях, когда отлагались сульфиды, гранитоиды термического влияния, как показывают термометрические исследования сульфидоносного кварца, уже не оказывают. Таким образом, минерализация развивалась длительно, в течение времени, за которое успели охладиться близповерхностные мелкие штоки гранитоидов.

При большом вертикальном размахе оруденения на участках, удаленных от гранитов, устанавливается закономерная смена с глубиной форм кристаллов (от изометричных к удлинённым и от простых к более сложным) и геохимические особенности касситерита: содержание большей части примесей в нем убывает с глубиной.

Особенно же чуткими индикаторами изменения физико-химических условий оказываются сульфиды. Наиболее показательными изменения содержания висмута и сурьмы в галенитах и арсенопиритах. Содержание сурьмы в арсенопирите возрастает с глубиной (рис.7а) В наиболее глубокой и высокотемпературной зоне Главной оно достигает 0,5%, при градиенте 0,07% на 100 м. Содержание висмута в арсенопиритах, наоборот, снижается с глубиной. Иные соотношения элементов-примесей характерны для галенитов; с глубиной в них возрастает содержание висмута (в зоне Главной оно на интервале 300 м возрастает в 3 раза) и уменьшается в 2-2,5 раза содержание сурьмы и серебра (рис.7 б). Галенит и арсенопирит могут рассматриваться как минералы батиметры и относительные термометры. Эти же данные показывают, что растворы содержали элементы-спутники главных рудных, составляющих (сурьма, висмут) во

все время процесса минералообразования, но формы их связи со временем, по мере снижения температуры растворов меняются.

Сфалерит из разных месторождений различных горизонтов везде относится к железистой модификации -марматиту (Fe до 15%). В более высокотемпературных и глубинных зонах (Главная) он относительно обогащен марганцем (до 0,5%) и индием (до 0,028%) (рис. 7в).

На фоне плавного снижения содержания элементов-примесей по вертикали устанавливаются местные аномальные отклонения (Радкевич и др., 1968) с резким повышением содержания почти всех элементов-примесей в минералах. Эти аномальные содержания совпадают с резкой сменой типов руд и чаще всего находятся на участках изменения структурно-литологических условий (поверхность структурного несогласия, сопряжение разломов, смена состава вмещающих пород и т.д.).

Наряду с общими тенденциями изменения содержания элементов-примесей проявляются и специфические черты отдельных зон. Так, особенностью зоны Ягодной, является телескопированность руд, сложный их состав: олово, вольфрам, медь, висмут. В этом резко телескопированном месторождении выявлено и наибольшее обогащение галенитов висмутом и серебром (в виде матильдита). В более низкотемпературной зоне Северной такая же прямая корреляция висмута и серебра в галенитах характерна для глубоких частей зоны. На верхних же горизонтах зоны ее не отмечено, серебро видимо присутствует в виде твердого раствора или в форме сульфантимонитов. Таким образом, не только совместное содержание элементов-примесей, но и их соотношения могут служить индикатором глубинности оруденения.

Тонкие геохимические исследования минералов составляет новую область исследований-микроргеохимия минеральных систем, которая в будущем, по мере развития оптической и аналитической техники, видимо, будет приобретать все большее значение.

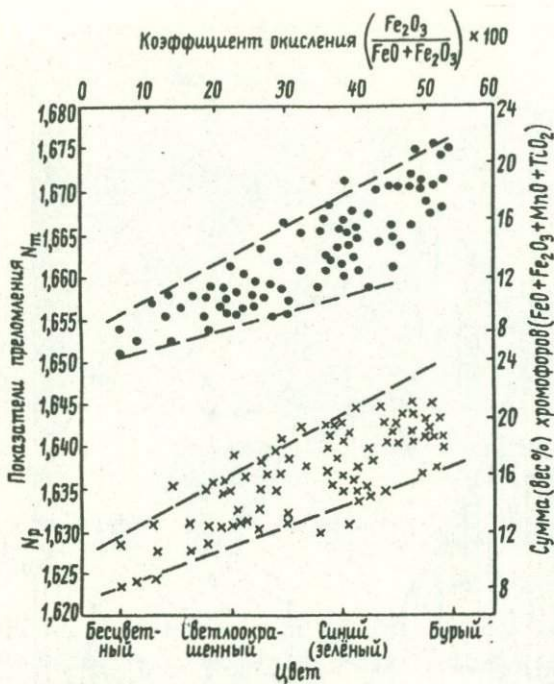


Рис. 1. Физические и химические свойства турмалинов.

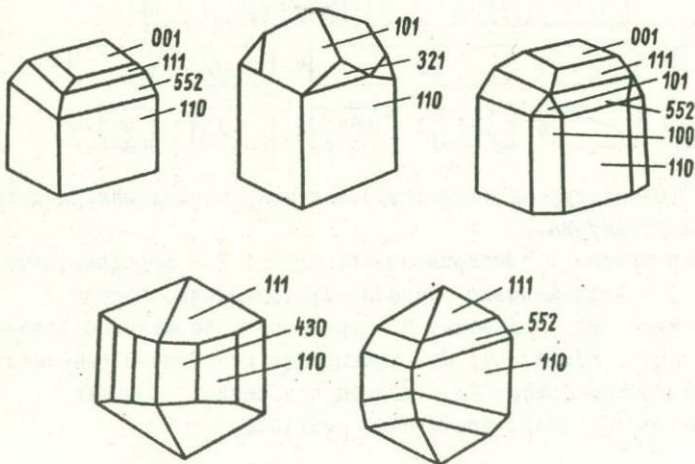


Рис. 2. Кристаллы касситерита Чалбинской площади.

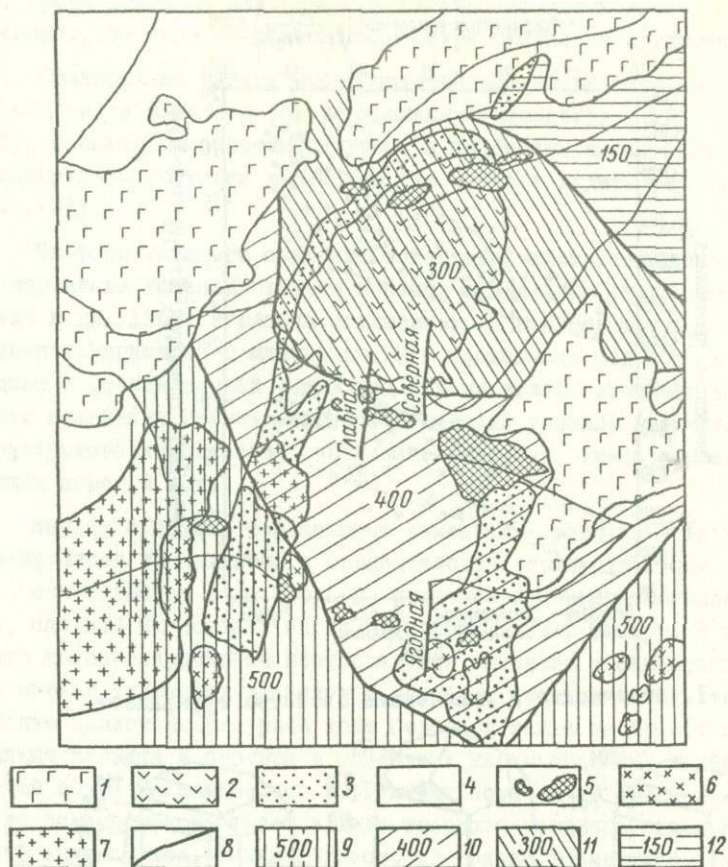


Рис. 3. Температурная горизонтальная зональность минерализации Комсомольского района:

1 - позднегерценовые и четвертичные базальты; 2 - верхнемеловые вулканиты; 3 - нижнемеловые осадочно-вулканогенные породы; 4 - терригенные врские породы; 5 - гранитоиды повышенной основности силинского комплекса; 6 - гранитоиды повышенной основности анаджаканского комплекса; 7 - граниты чалбинского комплекса; 8-12 - зоны разнотемпературной минерализации.

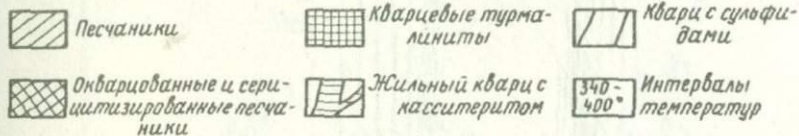
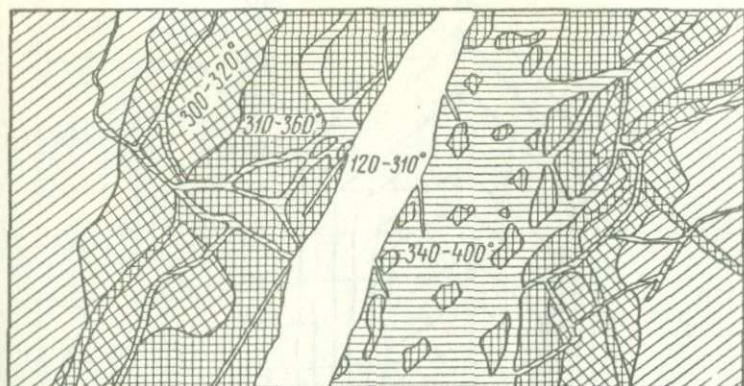


Рис. 4. Снижение температуры минерализации в стороны от основной рудопроводящей трещины и от ранних стадий к поздним (зона Главная).

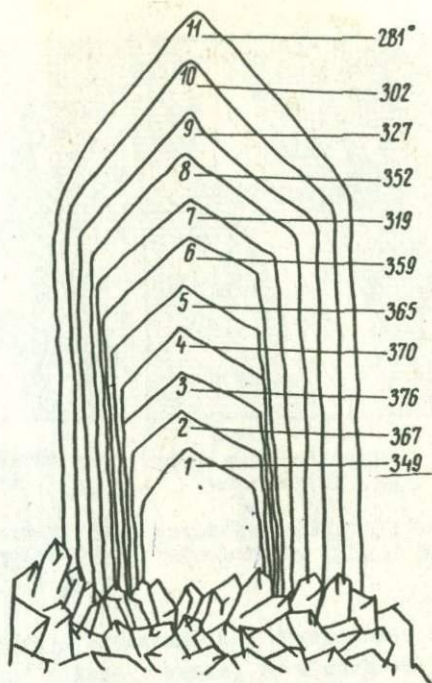
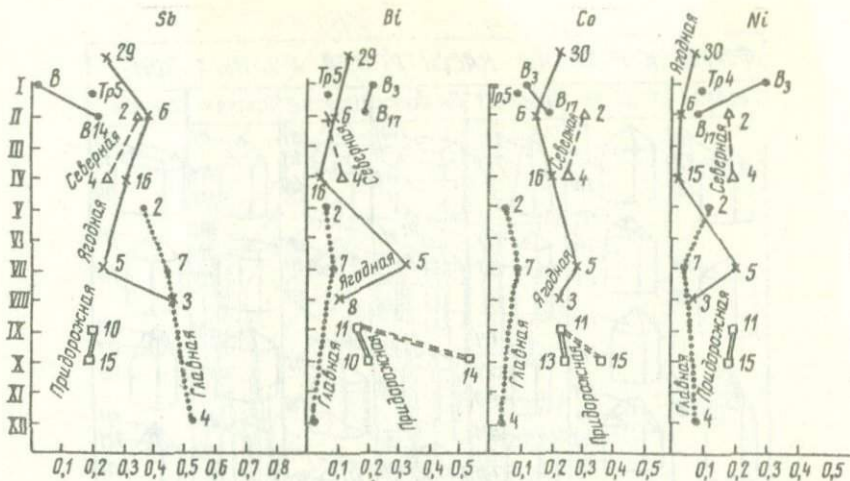


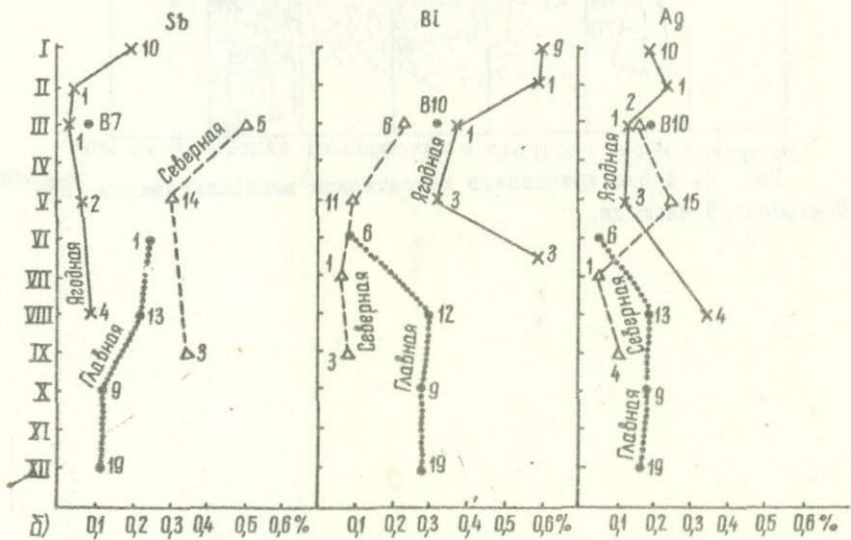
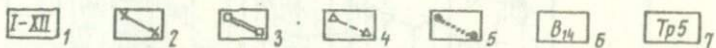
Рис. 5. Изменение температуры в процессе роста кристалла кварца.



Рис. 6. Форма кристаллов касситерита минерализованных зон Центральной площади.



а)



б)

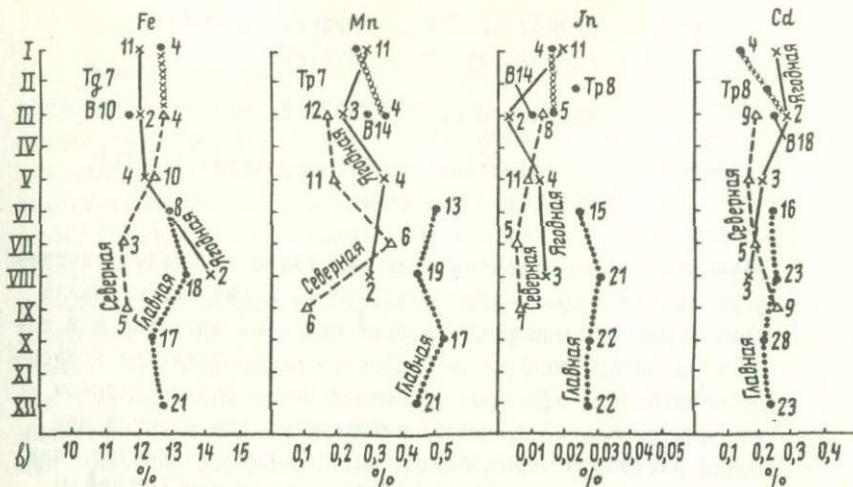


Рис. 7. Изменение содержания элементов - примесей в сульфидах с глубиной:

а - арсенопирит;

б - галенит;

в - сфалерит.

ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ КАК ПРИЧИНА ЭВОЛЮЦИИ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

ЖАРИКОВ В. А., АЛЕХИН Ю. В.

Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка, СССР

Изучение причин изменения состава гидротермальных растворов представляет одну из увлекательнейших и актуальных задач геохимии. В направлении решения этой проблемы возникла и в последние годы интенсивно разрабатывается многообещающая концепция фильтрационного эффекта. Представления о фильтрационном эффекте, как различной скорости перемещения компонентов при фильтрации растворов через горные породы, было выдвинуто, как известно, Д. С. Коржинским (1942, 1947) и Р. Маккеем (MacKey, 1946). Дальнейшее развитие этих представлений привело к гипотезе о кислотно-основном фильтрационном эффекте (Коржинский, 1957, 1962), согласно которой фильтрация кислотных компонентов раствора происходит в целом быстрее, чем оснований, что приводит к появлению в послемагматическом потоке растворов "опережающей волны кислотных компонентов".

Экспериментальные исследования, предпринятые в этом направлении Л. Н. Овчинниковым с сотрудниками (Овчинников и др., 1953, 1956, 1964) и нами (Жариков и др., 1962, 1963, 1966, 1967 и др.), обнаружили и подтвердили существование фильтрационного эффекта в растворах, просачивающихся через неорганические минеральные фильтры и горные породы. Систематическое изучение проблемы, проводимое последние годы нами (Жариков и др., 1967, 1968, 1971), показало не только большую сложность физико-химических процессов, происходящих при фильтрации растворов электролитов через тонкопористые минеральные среды, но и выявило ряд новых интересных особенностей явлений, позволило наметить теоретическую модель фильтрационного эффекта и прогнозировать некоторые существенные стороны его проявления в геологических процессах. Не имея возможности обсуждать в краткой статье обширный фактический материал, остановимся на главных, принципиальных экспериментальных и теоретических результатах.

Экспериментальные результаты

Было проведено более 30 длительных опытов по фильтрации растворов электролитов через фильтры, представляющие тонкие срезы (толщиной $\approx 0,5$ см) горных пород. В качестве материала для фильтров использовались кварцевые песчаники, кварциты, альбит-амозанитовые апограниты и некоторые другие горные породы. Фильтровались различные по составу и концентрации растворы, однако серийные стандартные опыты проведены с $1 \cdot 10^{-3}$ М растворами CuCl_2 и NiCl_2 ($\text{pH} = 3,0 - 5,5$) на фильтрах из кварцевых песчаников с изученными физико-механическими свойствами. Градиент избыточного давления (создаваемого аргоном или азотом) составлял в опытах 6, 10, 20, 30 и 40 атм/см. Продолжительность опытов до 3-4 и даже 10 месяцев. Все определения концентрации фильтрата (раствор над фильтром) и фильтранта проводились прямыми аналитическими методами с точностью не менее 1-2 %. Замерялась также скорость фильтрации растворов. Некоторые опыты заканчивались выдавливанием порового раствора четыреххлористым углеродом или путем резкого увеличения давления.

Сопоставление результатов показывает, что во всех проведенных опытах наблюдается принципиально сходное и закономерное изменение скорости фильтрации и концентрации фильтрата, фильтранта и порового раствора. Не имея возможность в рамках настоящей статьи отразить результаты каждого из опытов, ограничимся типическими схематическими диаграммами. На фиг. 1 в координатах $\Delta C_i - V$, где $\Delta C_i = C_i - C_i^0$, C_i - концентрация в пробе, C_i^0 - концентрация в исходном растворе, V - объем фильтрата, показано изменение концентраций катионов и анионов растворенных солей (в фильтрате и фильтранте) при фильтрации растворов через сухой сорбционно ненасыщенный фильтр. На фиг. 2, в тех же координатах, представлены результаты опытов по фильтрации растворов через сорбционно насыщенный фильтр. На диаграммах показаны также соотношения C аниона (C катиона) (в эквивалентных количествах в фильтрате и фильтранте) (фиг. 3) и скорости фильтрации раствора (фиг. 1 и 2).

Анализ экспериментальных данных дает возможность выявить несколько особенных физико-химических характеристик процесса

фильтрации растворов электролитов через фазы тонкопористых горных пород.

1. Устанавливается закономерное изменение концентрации катионов и анионов растворенных солей в фильтрате. В опытах с сорбционно ненасыщенными фильтрами (фиг. 1) концентрация катионов в первых пробах фильтрата намного ниже исходной. По мере фильтрации концентрация катионов в фильтрате насыщается, достигает определенного уровня, меньшего концентрации исходного раствора и в дальнейшем наблюдается близкая к стационарной фильтрация раствора с дефицитом катиона растворенной соли. В опытах с сорбционно насыщенными фильтрами наблюдается однообразная мало изменяющаяся во времени фильтрация раствора с дефицитом концентрации катиона растворенной соли.

Режим анионов растворенных солей существенно отличен. При фильтрации через сорбционно ненасыщенные фильтры в первых пробах концентрация анионов всегда выше чем в исходных растворах. В дальнейшем, как и в опытах с сорбционно насыщенными фильтрами, фильтруются растворы, концентрация анионов в которых равна или незначительно отличается (больше) от концентрации исходного раствора, но всегда заметно выше (в эквивалентных количествах), чем концентрация катиона растворенной соли.

2. Устанавливается существенное возрастание концентрации порового раствора фильтра. Концентрирование порового раствора обнаружено во всех опытах, где выдавливался поровой раствор. Об этом свидетельствует повышение концентрации растворов над фильтром, особенно резко заметное в тех опытах, где фильтрация прекращалась с сохранением небольшого объема фильтранта. (Определения концентрации фильтранта, фильтрата и порового раствора показаны соответственно на фиг. 1 и 2). Характерно, что соотношения эквивалентных количеств анионов и катионов растворенных солей в поровом растворе и остаточном фильтранте обратны наблюдаемым в фильтрате: концентрация катионов в этом случае выше, чем в исходном растворе и выше (в эквивалентных количествах), чем концентрация анионов растворенных солей.

3. Различная проницаемость фильтра для анионов и катионов растворенных солей приводит к кислотно-основной дифференциации фильтрующегося раствора, при которой дефицит (или из-

быток) катиона или аниона компенсируется эквивалентным изменением концентрации ионов гидроксила и водорода, вызывая соответствующее изменение кислотности фильтрующегося раствора. Общая динамика процесса характеризуется повышением кислотности фильтрата с максимумом во главе потока и, напротив, постепенным повышением щелочности в поровом растворе (и фильтрате) с максимумом в тыловой части потока. Схема кислотно-основной дифференциации фильтрующегося потока показана на фиг. 3.

4. Обнаружено значительное замедление скорости фильтрации во времени (см. фиг. 1 и 2). Анализ зависимостей показывает, что при прочих равных условиях скорости фильтрации выше в растворах большей концентрации и кислотности.

Совокупность отмеченных особенностей фильтрации растворов представляет кислотно-основной фильтрационный эффект, выражающийся прежде всего в различной скорости фильтрации кислотных и основных компонентов через тонкопористую горную породу. Наблюдаемые при фильтрации изменения концентрации раствора не могут быть сведены к сорбционно-обменным явлениям. Прежде всего проведенное нами изучение сорбционной емкости фильтров, результаты которого не представляется возможным осветить в настоящей статье, показывает, что сорбируется 15-20% общего дефицита катионов в фильтрате. Несомненно, конечно, что сорбционные явления усиливают эффект разделения компонентов в начальный период фильтрации. Кроме того, - важно подчеркнуть это - установленное повышение концентрации в поровом растворе и фильтрате служат безусловным доказательством несорбционной природы эффекта. Характерно, что концентрирование порового раствора происходит именно при фильтрации: прекращение фильтрации приводит к диффузии компонентов из порового раствора в фильтрант, вызывает тем самым повышение его концентрации.

Теоретическая модель

Полная совокупность явлений, наблюдаемых при фильтрации многокомпонентного раствора электролита, в условиях когда отсутствуют химические реакции раствора и породы, может

быть охарактеризована (Жариков, 1967):

а) К-уравнениями массопереноса вида

$$\frac{dC_i}{dt} + \varphi_i \omega_s \frac{dC_i}{dx} + \omega_s C_i \frac{d\varphi_i}{dx} + \frac{dC_i^{\varphi}}{dt} - D_i \frac{d^2 C_i}{dx^2} = 0 \quad (1)$$

б) К-уравнениями электронейтральности

$$Z_i C_i + Z_i^{\varphi} C_i^{\varphi} = 0 \quad (2)$$

где $a \dots i, k$ - компоненты (ионы),

C_i, Z_i - концентрация и заряд, i - 020

иона в растворе,

$C_i^{\varphi} Z_i$ - концентрация и заряд сорбированного i -ого иона, t - время, D_i - коэффициент фильтруемости i -ого иона, равный, как было показано еще Д.С.Коржинским (1947)

$$\varphi_i = \frac{\omega_i}{\omega_s} \quad (3)$$

где ω_i - скорость фильтрации i -ого иона, ω_s - скорость фильтрации растворителя.

Отводя определенную роль и исключая из дальнейшего рассмотрения явления сорбции (соответственно исключая члены $\frac{dC_i^{\varphi}}{dt}$ и $Z_i^{\varphi} C_i^{\varphi}$ из уравнений (1) и (2), получим уравнения фильтрации, осложненной диффузией. Анализ этих уравнений (см. подробнее, Жариков, 1962, 1971) показывает, что в условиях, когда $\varphi_i \neq 1$, вначале всегда происходит неустановившаяся фильтрация раствора, концентрация которого меняется в каждом сечении. При этом, если в данном сечении фильтра $\Delta \varphi_i < 0$, то $\frac{dC_i}{dt} > 0$ (и наоборот). Возрастание концентрации ($\frac{dC_i}{dt} = -\omega_s C_i \frac{d\varphi_i}{dx} \approx -\omega_s C_i \Delta \varphi_i$) пропорционально концентрации раствора, скорости течения растворителя, величине эффекта полупроницаемости и, очевидно, обратно пропорционально пористости фильтра. В дальнейшем фильтрация будет стремиться к стационарному состоянию, которое характеризуется важными соотношениями: $x/$

$$\omega_i C_i = \text{const} \quad (4), \quad \varphi_i C_i = \text{const} \quad (5)$$

$x/$ из $\frac{dC_i}{dt} = 0$ при $D_i = 0$ следует $\frac{d(\omega_s C_i)}{dx} = 0$ и $\omega_i C_i = \text{const}$

Разделению компонентов вследствие фильтрационного эффекта будет препятствовать их диффузия. Очевидно, что фильтрационный эффект будет осуществляться только при $|\omega_i c_i \Delta \varphi_i| > |\varphi_i \frac{d^2 c_i}{dx^2}|$, т.к. в случае равенства членов диффузионное перемещение полностью сивелирует фильтрационный эффект.

В приведенных уравнениях фильтрационный эффект описан результирующим феноменологическим коэффициентом. Попытаемся теперь рассмотреть его причинные связи и зависимости.

Следует отметить, что выявление причин и механизма фильтрационного эффекта представляет сложную физико-химическую проблему, и углубление исследований вскрывает все новые аспекты. Не имея возможности излагать здесь взгляды предыдущих исследователей (см. Жариков, 1967), охарактеризуем проблему в том виде, как она представляется нам в настоящее время.

Перемещение и разделение компонентов при фильтрации происходит под действием градиентов давления, химических потенциалов компонентов и потенциала электрического поля, возникающего на границе твердое-раствор. Общий поток (J_i^S) какого-либо компонента i в терминах необратимой термодинамики можно выразить как

$$J_i^S = J_i^F + J_i^D + J_i^E = Z_i^F X_i^F + Z_i^D X_i^D + Z_i^E X_i^E \quad (6)$$

где $J_i^F Z_i^F X_i^F$, $J_i^D Z_i^D X_i^D$, $J_i^E Z_i^E X_i^E$ - потоки, кинетические коэффициенты и действующие силы соответственно давления, химического потенциала и электрического поля. Раскрывая выражения действующих сил (см. Жариков, 1965) применительно к рассматриваемой модели, в которой градиент давления представляет внешнюю силу, инициирующую процессы в системе, и проводя необходимые преобразования, получим выражение:

$$-J_i = -\frac{dm_i}{dt} = (Z_i^F - Z_i^{DF} v_i - \frac{Z_i^{EF} v_i}{Z_i^F}) \text{grad } P - (Z_i^D - \frac{Z_i^{SD}}{Z_i^F}) \text{grad } \mu_i - (Z_i^E - Z_i^{SE} z_i F) \text{grad } \psi \quad (7)$$

Уравнение (7) показывает, что на фильтрацию компонента i вместе с потоком раствора ($Z_i^F \text{grad } P$) будет наложен эффект разделения компонента вследствие влияния градиента давления ($Z_i^{DF} v_i \text{grad } P$) и вследствие течения раствора в двойном элект-

рическом слое на границе с твердой поверхностью ($\frac{z_i^* V_i}{z_i F} \text{ grad } P$ и $z_i^* \text{ grad } \psi$). Кроме того в системе будет происходить диффузия ($z_i^* \text{ grad } \mu_i$), препятствующая разделению компонентов, на которую также накладывается влияние электрического поля ($z_i^* z_i F \text{ grad } \psi$). Очевидно, что для К-компонентного раствора мы имеем К-уравнений вида (7), которые вместе с условием общей электронейтральности системы описывают течение многокомпонентного раствора электролита в тонкопористой среде.

Рассмотрим кратко физический смысл главных зависимостей уравнения (7). Поток чистой фильтрации равен: $-J_i^F = z_i^* \text{ grad } P = -\frac{K \cdot z_i}{\eta} \text{ grad } P$, где η - вязкость, К - константа Дарси, характеризующая проницаемость среды, включая ее физико-механические особенности. В общем случае $-J_i^F = \text{grad} \left(\frac{K \cdot z_i \cdot P}{\eta} \right)$

и изменение концентрации фильтруемого раствора может происходить вследствие изменения коэффициентов проницаемости и вязкости, которые можно рассматривать как гидродинамические факторы фильтрационного эффекта. Можно предполагать несколько причин, ведущих к гидродинамической дифференциации раствора: а) соизмеримость размеров частиц фильтруемых компонентов с эффективными диаметрами пор ("силовой" эффект); б) большая потеря кинетической энергии более крупными частицами; в) различные "парциальная вязкость" и силы связи с растворителем и т.д.

Непрерывный градиент давлений, наложенный на систему, будет приводить к бародифференциации компонентов. Эффект бародифференциации лучше всего оценить, допустив стационарное состояние, когда поток бародиффузии ($-J_i^{DF}$) уравновешен вынужденным потоком собственно диффузии ($-J_i^D$). Тогда из $-(J_i^{DF} + J_i^D) = 0$ получим выражения

$$\frac{\text{grad } \mu_i}{\text{grad } \psi} = -\frac{z_i^* z_i F}{z_i^*} \quad \text{или}$$

$$\frac{\text{grad } \ln c_i}{\text{grad } P} = -\frac{z_i^* z_i F}{z_i^* RT} \quad (8a, б)$$

которые характеризуют направленность и эффективность разделения компонентов вследствие бародифференциации

Аналогичным образом, опустив стационарное состояние, легко оценить разделение компонентов вследствие градиента потенциала электрического поля двойного слоя. Из $-(J_i^{oE} + J_i^o) = 0$ получим:

$$\frac{\text{grad } \mu_i}{\text{grad } \psi} = - \frac{Z_i^{oE} z_i F}{Z_i^o}$$

или

$$\frac{\text{grad } \ln c_i}{\text{grad } \psi} = - \frac{Z_i^{oE} z_i F}{Z_i^o RT} \quad (9a, 0)$$

Наконец, суммируя потоки $-(J_i^{oF} + J_i^{oE} + J^o) = 0$, получим выражение:

$$\text{grad } \ln c_i = - \frac{Z_i^{oF} V_i}{Z_i^o RT} \text{grad } p - \frac{Z_i^{oE} z_i F}{Z_i^o RT} \text{grad } \psi \quad (10)$$

или для одномерного потока:

$$d \ln c_i = - \frac{Z_i^{oF} V_i}{Z_i^o RT} dp - \frac{Z_i^{oE} z_i F}{Z_i^o RT} d\psi \quad (11)$$

Интегрируя уравнение (11) при условии независимости коэффициентов при dp и $d\psi$ от аргументов, в итоге имеем:

$$c_i = c_i' \exp \frac{Z_i^{oF} V_i}{Z_i^o RT} (p' - p'') \cdot \exp \frac{Z_i^{oE} z_i F}{Z_i^o RT} (\psi' - \psi'') \quad (12)$$

Выше было показано, что в стационарных условиях $\varphi_i' c_i' = \varphi_i'' c_i'' = \text{const}$ (5), а также $\omega_i = \varphi_i \cdot \omega$ (3). Тогда сопоставляя (12) с (5) и (3), получим:

$$\varphi_i = \exp \frac{Z_i^{oF} V_i}{Z_i^o RT} p \cdot \exp \frac{Z_i^{oE} z_i F}{Z_i^o RT} \psi \quad (13)$$

и

$$\omega_i = \omega \cdot \exp \left(\frac{Z_i^{oF} V_i p + Z_i^{oE} z_i F \psi}{Z_i^o RT} \right) \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) показывают, что специфические физико-химические характеристики ионов (V_i, z_i) обуславливают, соответственно с их кинетическими коэффициентами $(Z_i^o, Z_i^{oF}, Z_i^{oE})$,

различную скорость фильтрации в поле градиентов P и Ψ . Скорость фильтрации коионов (т.е. одинаково заряженных с поверхностью: одинаковый знак Z_i и Ψ) и ионов с положительным мольным объемом в общем случае будет больше скорости фильтрации растворителя. Наоборот, противоионы и ионы с отрицательным мольным объемом будут фильтроваться медленнее растворителя. Различная скорость фильтрации ионов вызовет вследствие общей электронейтральности раствора соответствующее сопряженное перемещение ионов водорода и гидроксила, приводя и кислотно-основному фильтрационному эффекту.

В связи с предполагаемой ролью электрокинетических явлений нами совместно с В.Т. Рысиковой было предпринято изучение знака и величины заряда поверхности многих породобразующих и рудных минералов (см. Жариков, Алехин, Рысикова, 1971). Не имея возможности излагать здесь результаты, отметим, что поверхность большинства природных минералов в хлоридных растворах заряжена отрицательно. Отрицательный заряд поверхности установлен, в частности, у следующих минералов: алунита, альбита, ангидрита, виверита, бората, биотита, гена-тита, гийса, дэлбурита, диопсида, кальцита, каолинита, кварца, кианита, корунда, людвигита, магнезита, нефелина, перовскита, пирохлора, рутила, флогопита, флюорита, хлорита, шпинели, эгирина. И только у периклаза и брусита обнаружен положительный заряд. Следует также отметить, что измеренные величины потенциала протекания достаточно велики. Например, для кварца он равен ≈ -3 мв/см рт.ст. ≈ 200 мв/атм; для альбита: ≈ -8 мв/см рт.ст. ≈ 600 мв/атм. Повышение температуры (нами проведены измерения для кварца от 20 до 95°C) вызывает некоторое увеличение потенциала протекания.

Таким образом, в фильтрующих средах с отрицательно заряженной поверхностью, к которым относятся подавляющее большинство горных пород, концентрация катионов в поровых растворах будет повышаться, т.е. Ψ катионов $< I$, а анионов — понижаться, т.е. Ψ анионов $> I$ и тем больше, чем выше Ψ и Z_i и отношение Z_i^{oe} / Z_i^{no} . Бародифференциация компонентов будет приводить к повышению концентрации в поровом растворе ионов с отрицательным мольным объемом ($\Psi_i < I$) и к уменьшению кон-

центрации ионов с положительным мольным объемом ($\varphi_i > 1$), и этот эффект будет тем больше, чем выше значения P , $|V_i|$ и отношения λ^{of} / λ^o .

Для характеристики общей направленности фильтрационной дифференциации на фигуре 4 нанесены значения λ_i (заряд) - V_i^o (мольный объем при бесконечном разведении при $V_m^o = 0$) для некоторых показательных в геохимическом аспекте ионов. Хотя приведенные соотношения отражают только принципиальную тенденцию фильтрационной дифференциации, поскольку количественные эффекты существенно определяются значениями кинетических коэффициентов, следует подчеркнуть полное соответствие их экспериментальным данным. Большая скорость фильтрации хлора отвечает отрицательному заряду и положительному мольному объему иона; концентрирование в поровом объеме никеля, меди соответствует положительному заряду и отрицательному мольному объему этих катионов. Экспериментальные данные и теоретический анализ дают возможность уже сейчас, хотя проблема исследована еще недостаточно, видеть существенное геохимическое значение фильтрационного эффекта.

Некоторые геохимические приложения

Можно отметить следующие главные проявления фильтрационного эффекта в природных процессах:

- а) влияние фильтрационного эффекта на миграцию компонентов, состав и свойства гидротермальных и вообще природных растворов;
- б) влияние фильтрационного эффекта на гидродинамические свойства природных фильтрующих систем;
- в) влияние фильтрационного эффекта на природное электрическое поле, возникновение поверхностной проводимости на течение окислительно-восстановительных процессов и т.д.

Наиболее важное геохимическое значение рассматриваемых явлений состоит в том, что приведенные экспериментальные и теоретические данные могут служить физико-химической основой концепции кислотно-основной гидротермальной дифференци-

ции Д.С.Коржинского. Фильтрационный эффект вызывает закономерное изменение кислотности растворов — кислотные компоненты (анионы растворенных солей) фильтруясь быстрее, чем основания (катионы растворенных солей), вызывают сопряженное перемещение ионов водорода и возникновение опережающей волны кислотных компонентов в восходящем потоке растворов.

Следствием фильтрационного эффекта может являться эволюция состава гидротермальных растворов. При однородной вмещающей среде и постоянном исходном составе растворов только вследствие различной скорости фильтрации компонентов состав поступающих растворов будет изменяться во времени. Анализ диаграммы 4 и других физико-химических данных (стоксовские радиусы, парциальные вязкости и т.д.) показывает, что специфичность физико-химических характеристик, определяющих подлинность ионов, непременно должна приводить к их фильтрационной дифференциации. Если принять для примера, в порядке допущения, что коэффициенты фильтруемости (Ψ_i) определяются главным образом значениями V_i и Z_i , то можно видеть (фиг. 4), что фильтруемость катионов в общем отвечает их основным свойствам. Высокие Ψ_i для щелочных металлов (судя по фиг. 4) позволяют предполагать, что кислотно-основная гидротермальная дифференциация определяется в существенной мере отставанием щелочно-земельных и переходных элементов. Соответственно стадия сопряженного повышения щелочности будет характеризоваться последовательным отражением их в порядке возрастающей основности. Эта общая тенденция хорошо известна по обычной последовательности минералообразования в гидротермальных месторождениях.

Мы уже отмечали сопоставимость этой тенденции с экспериментальными определениями Ψ_i , однако количественные зависимости существенно сложнее, чем $V_i - Z_i$ схема, и к обсуждению их целесообразно вернуться в дальнейшем по мере накопления экспериментальных данных.

Следует также отметить, что фильтрационный эффект может вызывать окислительно-восстановительные реакции. Возникновение потенциала течения при отрицательно заряженной

поверхности горной породы будет способствовать реакциям восстановления во главе потока и окисления в тыловой части его.

Рассмотрим кратко несколько простейших модельных схем фильтрации растворов.

а) Первая схема: изотропная пористая среда, постоянный градиент давлений (задаваемый, очевидно, внешними условиями). В этом случае первоначально будет осуществляться нестационарный режим течения (его продолжительность, как показано выше, зависит главным образом от скорости течения раствора, концентрации и коэффициентов фильтруемости компонентов, от пористости среды). Фильтрация будет стремиться к стационарному режиму, когда потоки, разделение компонентов и соответственно скорости будут уравновешены (см. уравнения (3) - (5), (8)-(14)). При этом общая скорость течения раствора будет замедляться (поскольку суммарная скорость $\omega = \sum_i \omega_i$ будет меньше скорости фильтрации растворителя) в соответствии с отмеченной экспоненциальной зависимостью и так вплоть до стационарного состояния (уравнение 14), предельным случаем которого может быть полное прекращение фильтрации какого-либо компонента или даже раствора.

б) Вторая схема: изотропная пористая среда, постоянная скорость фильтрации раствора (также, очевидно, поддерживаемая внешними условиями существования системы). Начальные условия фильтрации в этом случае сходны с рассмотренной выше схемой. Существенные отличия состоят в том, что в случае постоянной скорости фильтрации стационарное состояние не будет достигнуто. Концентрация компонентов (для которых $\psi_i < 1$) в поровом растворе будет непрерывно возрастать, превысит концентрацию насыщения и начнется осаждение компонентов. Характерно, что фронт осаждения будет надвигаться с тыловых зон. Осаждение (или замещение) будет продолжаться до существенного изменения состава и свойств среды и раствора или до прекращения поступления раствора.

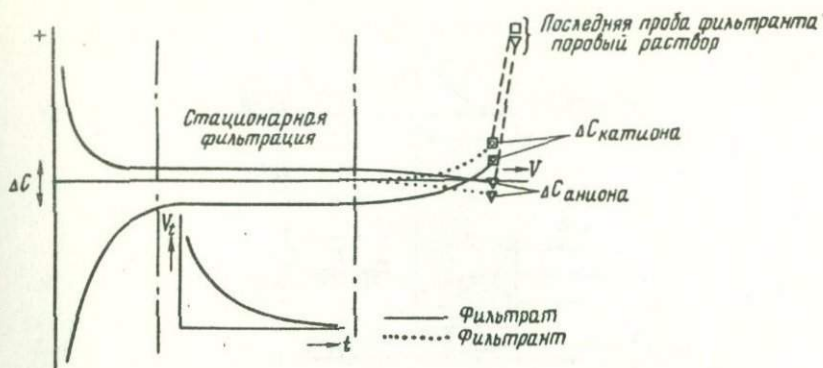
Сопоставление схем I и II показывает, что если осаждение компонентов (для которых $\psi_i > 1$) в первом случае зависит от их исходной концентрации в растворе, коэффициентов

фильтруемости и т.д., то во втором случае в принципе (т.е. при неограниченном времени) может быть достигнуто пересыщение любого раствора. Отметим также, что для осуществления постоянной скорости фильтрации необходимо непрерывное повышение градиента давления.

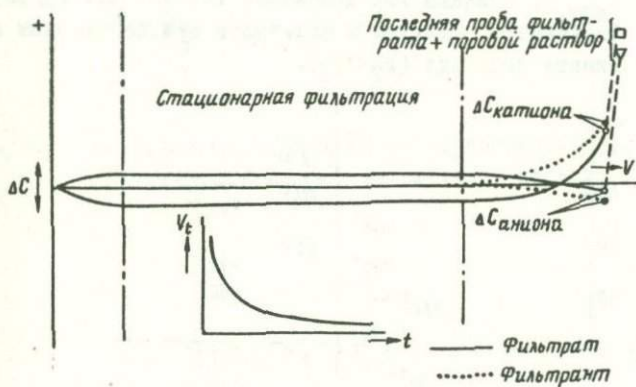
в) Третья схема: анизотропная среда - несколько горизонтов с различной пористостью и проницаемостью, постоянный поток растворов (обеспечиваемый внешними условиями существования системы). Простейшее решение этой модели можно получить суммированием рассмотренных выше эффектов фильтрации, представляя анизотропную среду состоящей из нескольких различных изотропных сред. Отметим некоторые интересные особенности. В средах с различной проницаемостью установятся различные градиенты давлений, скорости фильтрации, причем чем меньше проницаемость, тем больше (при постоянстве потока) градиенты давления и скорость фильтрации. Соответственно в средах с меньшей проницаемостью, при прочих равных условиях, будет резче выражена кислотно-основная дифференциация, существенно быстрее будет возрастать концентрация компонентов (для которых $\varphi_c < 1$) вплоть до концентрации насыщения, когда начнутся процессы осаждения или замещения. Таким образом, может осуществиться ситуация, когда в однородной по химическому и минеральному составу толще пород процессы замещения и осаждения будут локализованы в горизонтах с наименьшей проницаемостью.

При переменном потоке растворов (постоянный градиент давления для анизотропной толщ в целом) среды с наименьшим будут оказывать "запруживающее" действие.

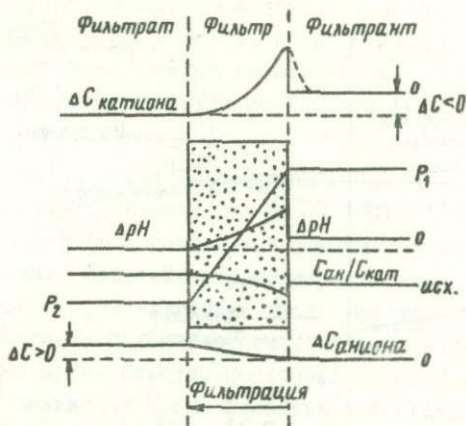
Следует подчеркнуть, что рассматриваемые явления фильтрационной дифференциации будут происходить не только при вступлении в толщу новых потоков растворов, а всякий раз, когда в силу каких-то внешних воздействий начинается перемещение (или изменение скорости течения) поровых растворов. Наличие избыточного давления и течение растворов возрождает действие причинных сил фильтрационного эффекта, последствия которых в зстойных растворах могли быть снивелированы диффузионными процессами.



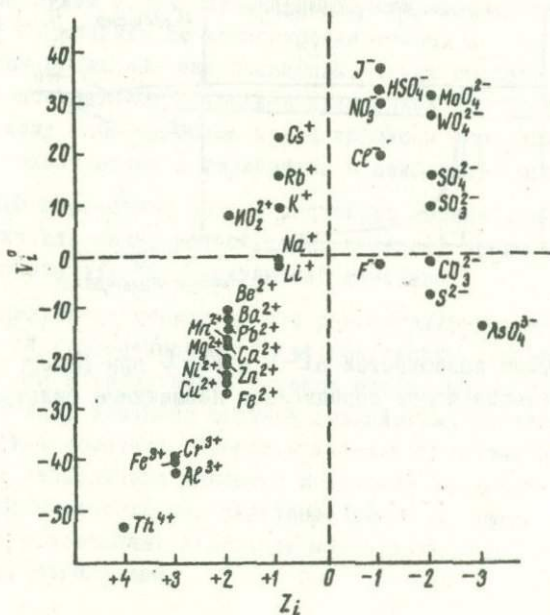
Фиг. 1. Графики зависимости $\Delta C-V$ и V_t-t при фильтрации растворов через сорбционно не насыщенные фильтры.



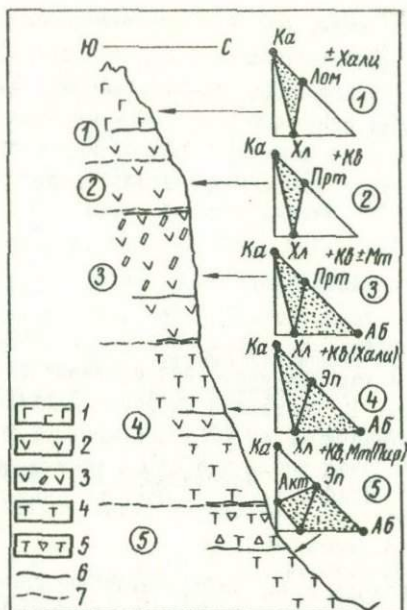
Фиг. 2. Графики зависимостей $\Delta C-V$ и V_t-t при фильтрации растворов через сорбционное насыщенные фильтры.



Фиг. 3. Зависимости перераспределения вещества (ΔC и $C_{анн}/C_{кат.}$), а также ход изменения кислотности (ΔpH) в фильтранте, фильтре и фильтрате при наложенном градиенте давления ($P_2 < P_1$).



Фиг. 4. Соотношение зарядов (Z_i) и парциальных молярных объемов некоторых ионов (V_i^0 , при бесконечном разведении, при $\bar{V}_H^0 = 0$).



Фиг. 5. Особенности проявления фильтрационного эффекта при различных наложенных на систему условиях.

В заключение отметим, что экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта открывает принципиально новые стороны динамики гидротермальных геохимических процессов. Дальнейшая разработка проблемы кажется весьма многообещающей, в первую очередь, для понимания, построения и количественных расчетов моделей процессов гидротермального минералообразования.

ЛИТЕРАТУРА

- Жариков В.А., Дожикова Т.Н., Максаква Э.М., 1962. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. I. Различная скорость фильтрации анионов и катионов. Изв. АН СССР сер. геол., № I.
- Жариков В.А., Дожикова Т.Н., Максаква Э.М., 1963. О фильтрационном эффекте в растворах электролитов. Изв. АН СССР, сер. геол. № 10.
- Жариков В.А., Максаква Э.М., 1966. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. II. Опыты по сорбции и фильтрации растворов хлоридов металлов при различной кислотности растворов. В сб. тр. УП Юбил. совещ. по экспер. и техн. минер. и петрогр. "Исследование природного и технического минералообразования", "Наука".
- Жариков В.А., 1967. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. III. Электрокинетический механизм и возможная геохимическая роль. В сб. "Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии", "Наука".
- Жариков В.А., Алехин Ю.В., 1968. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. Сообщение IV. Тезисы УШ Совещ. по экспер. и техн. минер. и петр., Новосибирск,
- Жариков В.А., Алехин Ю.В., Рысикова В.Т., 1971. Физико-химические явления при фильтрации через горные породы. Тр. Совещ. "Роль физ.-мех. свойств горн. пород в ло-

кализации эндогенных месторождений", М.

- Жариков В.А., 1965. Термодинамическая характеристика необратимых природных процессов. *Геохим.*, № 10.
- Коржинский Д.С., 1942. Понятие о геохимической подвижности элементов. *Зап. ВМО*, 71, 3-4
- Коржинский Д.С., 1947. Фильтрационный эффект и его значение в геологии. *Изв. АН СССР, сер. геол.*, № 2.
- Коржинский Д.С., 1957. Режим кислотности послемагматических растворов. *Изв. АН СССР, сер. геол.*, № 12,
- Коржинский Д.С., 1962. Теория процессов минералообразования. Ш чтение им. В.И.Вернадского, М.,
- Овчинников Л.Н., Шир А.С., 1953. О фильтрационном эффекте при просачивании растворов через минеральные фильтры. *Тр. IУ Совет. по эксп. и техн. минер. и петр. т. 2, АН СССР.*
- Овчинников Л.Н., Шир А.С., 1956. Исследование инфильтрации растворов под давлением. *Тр. ИГЕМ*, т. 6,
- Mackey R., 1947. The control of impounding structures of the ore depositions. *Econ. Geol.*, 41

ВКЛАД В ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ
РАСТВОРОВ НА НЕКОТОРЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ
ГДР

БАУМАНН Л., ГАРЦЕР Л., ЛЕЕДЕР О.

Фрайбергская горная академия, Фрайберг, ГДР

Введение

На территории ГДР встречаются гидротермальные жильные месторождения с сидерит-флюорит-баритовой минерализацией на краевых разломах глыб или в глыбах варисских коренных пород (рис. 1). Они приурочены к нарушениям, возникшим в свите киммерийских и субгерцинических фаз альпийско-саксонского тектогенеза и оказавшимся активными вплоть до третичного периода.

Эти месторождения и другие аналогичные средневропейские месторождения рассматривались как производные варисских гранитов или как вторично-гидротермальные образования в смысле Шнейдерхена. Геохимико-парагенетические особенности макро- и микрохимизма, явняя приуроченность к постварисской внеорогенной тектонике и распространение, выходящее далеко за пределы влияния известных гранитов привели к необходимости обширной генетической переоценке, выполненной в сущности представителями Фрайбергской горной академии (Бауманн 1965, 1967 и 1968, Леедер 1966 и 1967, Бауманн и Реслер 1967, Гарцер 1967, Реслер и Пилот 1967, Шрен 1967, Бауманн и Вернер 1968, Бауманн и Леедер 1969 и др.). Исходя из этой переоценки, основу которой составляют прежде всего абсолютное датирование $U-Pb$, $K-Ar$, $Pb-Pb$, изотопно-геохимические определения ($^{32}S/^{34}S$, $I8O/I6O$) и геохимические исследования (содержание германия в кварцах, содержание редкоземельных элементов в флюоритах), можно сделать вывод, что в большинстве районов месторождений Средней Европы проявился варисский и постварисский (саксонско-альпийский) цикл минерализации. Если дополнительно принять в расчет геолого-тектоническую обстановку, относительно генезиса можно сделать дальнейший вывод, что парагенезис варисского

цикла минерализации более тесно связаны с сиалическо-палингеновыми гранитными интрузиями между тем, как парагенезисом постварисского цикла минерализации следует рассматривать как производные дифференцированных симатических магм, которые в течение тектонического развития мезозоя внедрились в глубокие части земной коры.

Современные исследования по макро- и микрохимизму включений жидкости (Leeder, Thomas, Timmler, 1971) и изотопные анализы (Hatzeg, 1970) соответствующих минералов привели к дальнейшим интересным результатам относительно состава гидротермальных растворов, которые будут описаны ниже. Они в первую очередь относятся к месторождениям Страсберг и Роттлебероде в Гарце (ГДР) и Шенбрунн (Западная Саксония, ГДР). Пробы для изотопных исследований были отобраны в районе месторождений Фрайберге.

2. Исследования газовой-жидких включений

Существующая литература касающаяся исследований газовой-жидких включений наиболее современными и чувствительными методами является столь обширной и известной, что в настоящей работе отпадает необходимость приведения общих данных.

Включения жидкости представляют собой законсервированные остатки минералообразующих растворов, которые были включены в них в условиях образования минералов и являются доступными непосредственному изучению. Они пригодны для реконструкции химического состава гидротермальных растворов, с одной стороны, и для приближенного замера температур, при которых определенные минералы были выделены из этих гидротермальных растворов, с другой стороны.

Исследования, способствующие выявлению этих взаимосвязей, в большинстве случаев проводятся на кристаллах. В противоположность этому мы сознательно решили использовать преимущественно сплошной пробный материал из жил месторождений. Это приводит и к преимуществам и к затруднениям при производстве замеров и интерпретаций. Выгодным, по нашему мнению, является тот факт, что жильная проба непосредственно отражает условия

выделения и парагенезис, в то время как кристаллы часто характеризуют частные условия или во многих случаях представляют собой продукты переотложения. Недостатками, с которыми приходится мириться, являются загрязнения, вызванные неоднородностью пробы, и другие факторы. Предварительные микроскопические исследования на пробах показали, что существуют в среднем порядка 10 миллионов видимых включений в одном кубическом сантиметре флюорита при размере 2 - 20 мкм и среднем заполнении жидкостью порядка 80%.

2. I. Реконструкция температур образования

Для термометрических измерений были использованы общепринятые методы гомогенизации двухфазных включений на нагревательном столике под микроскопом, декрепитации и расчета из отношения объемов газа и жидкости во включении. Обширные исследования по сопоставлению этих трех методов показали, что наиболее выгодным оказывается метод непосредственного замера температуры гомогенизации. Всего было проведено приблизительно 10000 отдельных замеров на 160 пробах из разных свит и глубинных интервалов указанных месторождений. При этом выяснилось, что вследствие наложения нескольких фаз минералообразования, в одной пробе включения с различной температурой гомогенизации находятся рядом. Лишь статистическая обработка дала результаты, отражающие в понятной форме распределение температур возникновения отдельных генераций в зависимости от глубины.

Так, например, для месторождения Шенбрунн (Саксония) удалось определить ясную взаимосвязь фаз минерализации с температурами их образования:

1. главная фаза (ритмическая свита со звездчатым кварцем, парадокситом и фиолетовым флюоритом)

флюорит Ia (идиоморфный)	400 - 330°C
флюорит Ib (полосчатый)	320 - 280°C

2. главная фаза (сплошная свита со светлыми флюоритами)

флюорит II (темнозеленый)	280 - 160°C
флюорит III (светлосерый-синий)	150- 100°C

сорбции.

Подготовка 85 проб для спектрального анализа осуществлялась при помощи водной вытяжки измельченных флюоритов и последующего центрифугирования, для масс-спектрометрии при помощи декрепитации в вакууме. Так как методы вскрытия включений охватывают все их генетические типы, суммарный эффект становится особенно заметным.

2.2. I. Определение щелочей

Гидротермальные растворы по совпадающим литературным сведениям должны быть рассмотрены как разбавленные растворы хлоридов щелочных металлов, которые при плотности от 0,4 до 0,9 в зависимости от давления, температуры и солености являются однофазными и похожими на жидкость. Транспорт ионов тяжелых металлов осуществляется преимущественно в виде комплексов.

Границы между истинными гидротермальными растворами и горячими вадозными водами по Реддеру находятся при отношении K/Na 0,04 и солености порядка 5%. Полученные нами величины средней солености 13% и колебаний в пределах от 3 до 30% при доле материала проб 92% относятся к диапазону гидротермальных растворов. К тому же результату ведет отношение K/Na , которое при средней величине 0,18 и диапазоне разброса от 0,1 до 0,3 всегда остается на этой стороне предельного значения. На рисунке 4 приведены важнейшие показатели. При этом является интересным почти полное совпадение включений всех трех месторождений относительно процентного содержания хлора, натрия и калия несмотря на существенное расхождение абсолютных значений отдельных элементов. Что касается этих значений, месторождение Шенбрунн, Саксония, между прочим, постоянно занимает среднее положение между регионально связанными месторождениями Страсберг и Роттлебероде. Только в отношении солености Шенбрунн занимает последнее место. Рудник Страсберг вместе с наиболее глубоким уровнем месторождения имеет наивысшее отношение K/Na , в то время как Роттлебероде и Шенбрунн оказываются почти идентичными (→ вышший штокверк месторождения). Эта тенденция особенно подчеркивается явным нарастанием этого отношения по нап-

рвлению от наивысшего горизонта к наиболее глубокому горизонту внутри отдельных месторождений. Величины содержания калия относительно выше в более глубоких участках месторождений и в региональном и в локальном отношении.

2.2.2. Элементы-примеси во включениях жидкости

Содержание следов ионов тяжелых металлов, очевидно, непосредственно связано с общим парагенезисом несмотря на то, что характер их растворов не известен. При более подробных исследованиях становится очевидным генетическое родство обоих месторождений Гарца в отличие от месторождения Шенбрунн/Саксония, а также отражается уровень месторождения, представленный парагенезисом (рис. 5). Между тем как в Роттлебероде преобладают барий и медь, в Страсбергском парагенезисе, не содержащем барита, а содержащем галенит и сфалерит, доля бария уменьшается в пользу свинца и цинка. В отношении всех элементов, однако, месторождение Шенбрунн/Саксония, характеризующееся значительно меньшим содержанием сульфидов, отличается существенно меньшим содержанием полезных составляющих.

2.2.3. Определение состава газа

Определения были проведены только в полуколичественной форме и сопоставлены с аналогичными данными, полученными Крапцем на флюоритах из Вельсендорфа, Верхний Пфальц (ФРГ). Как видно из следующей таблицы, результаты при этом хорошо согласуются.

Анализы газа еще не позволяют сделать абсолютные выводы, так как, с одной стороны, пока отсутствуют ясные отличительные критерии для настоящих гидротермальных растворов или везикулярных вод и, с другой стороны, представленные данные замеров являются недостаточными в количественном и качественном отношении. Но они побуждают нас к выводу, что газы между собой и с газемиз из Верхнего Пфальца хорошо сопоставимы, что напрашивается взаимосвязь с уровнем месторождения (напр. при сопоставлении месторождения Роттлебероде с месторождением Страс-

берг) и что месторождения ГДР и Верхнего Пфальца (ФРГ) аналогичны в генетическом отношении. Здесь и в случае других геохимических исследований флюориты Ia и Ib Шенбрунна (ГДР) занимают особое место, причины которого еще не выяснены.

Месторождения	Состав газа в мм ³ НТП/г				
	H ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	Ar
Роттлебероде Гарц, ГДР	12	43	4,6	25	0,05
Страсберг	5	20	1,4	13	0,03
Шенбрунн/Саксония, ГДР (Флюориты II + III)	10	16	1,5	10	0,03
средние данные	9	26	2,5	16	0,04
Шенбрунн/Саксония, ГДР (Флюориты Ia + Ib)	0,4-2,5 6-10 0,2-1,1 2,8-6 ок. 0,01				
Светлые Флюориты Верхнего Пфальца (ФРГ) по Кранцу	7-14	21-33	1-5	11-56	0,02-0,15
средние данные	10	31	2,8	34	0,10

3. Изотопно-геохимические исследования (замеры ¹⁸O и ¹³C)

3.1. Кислородно-изотопные исследования

3.1.1. Предварительные замечания

Отношение ¹⁸O/¹⁶O гидротермальных минералов практически определяется только существующей во время выпадения температуры и содержанием ¹⁸O гидротермального раствора, если выполнено условие, что минералы были выделены в равновесии изотопного обмена с гидротермальной водой. Судя по теперешнему уровню знаний это условие выполнено для большинства гидротермальных минералообразований. Если не произошли дополнительные сдвиги в изотопном составе, данные ¹⁸O^{2/} минералов тогда позволяют делать

2/ Кислородно-изотопный состав указан в общепринятой δ-шкале относительно средней океанской воды (стандарт SMOW). Замер частот изотопов был осуществлен масспектрометрически, причем в качестве стандарта был применен CO₂.

выводы о температуре или о кислородно-изотопном составе гидротермального раствора. Для этого, однако, должна быть известна взаимосвязь между температурой и равновесной константой кислородно-изотопного обмена для данной системы. Для интересующих нас в данном случае систем кальцит-воде и кварц-воде по О'Нейлу и Клейтону (1964) действуют зависимости

$$1000 \ln \alpha_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 2,704 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 1,86$$

и

$$1000 \ln \alpha_{\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 3,100 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 2,08.$$

В упомянутых уравнениях в случае гидротермальных минералов можно без затруднений измерять значение ^{18}O минерала между тем как непосредственная доступность значения ^{18}O воды весьма затруднена. Имеющиеся сведения о кислородно-изотопном составе гидротермальных вод могут быть обобщены следующим образом. Содержание ^{18}O гидротермальных вод может колебаться между двумя экстремальными значениями. В случае чисто магматических вод, т.е. вод, находящихся при высоких температурах в равновесии изотопного обмена с магмой, их значение $\delta^{18}\text{O}$ составляет порядка + 7% (Ри 1966, Ри и О'Нейл 1968). Если гидротермальные растворы питаются подогретыми поверхностными водами, то они обладают значениями $\delta^{18}\text{O}$ порядка - 10%. Вследствие перемешивания и частичного достижения равновесия гидротермальный раствор также может приобретать содержание ^{18}O между этими экстремальными значениями.

Путем расчета температур осаждения минералов, связанных с разнообразным моделированием (напр. гидротермальных растворов, содержащих чисто магматическую воду) и путем сравнения этих температур с температурами, определенными по другим методикам, можно получить сведения о происхождении минералообразующих растворов.

3.1.2. Кислородно-изотопные исследования карбонатов

Исследованные карбонаты происходят из месторождения Фрейберг и из месторождений флюорита Страсберг и Роттлебероде/Гарц.

На рисунке значения $\delta^{18}\text{O}$ приведены в виде гистограммы. Для различных минералов Фрейбергского месторождения обнаруживаются следующие температурные интервалы при условии гидротермального раствора, содержащего чисто магматическую воду (верхняя шкала на рис. 6):

Варисский цикл минерализации:	родохрозиты	350-250°C
	анкериты	240-130°C
	сидериты	ок. 180°C
	кальциты	550-130°C

Постварисский цикл минерализации: кальциты 240-180°C

За исключением варисских кальцитов эти данные хорошо согласуются с принятыми до сих пор температурными интервалами. Большой разброс значений $\delta^{18}\text{O}$ варисских кальцитов, очевидно, является чрезмерным для одной формации. Судя по месту кальцитов в парагенезисе следовало ожидать, что они характеризуются наименьшими температурами образования. Более подробное рассмотрение возможностей возникновения этих значений $\delta^{18}\text{O}$ привело к выводу, что обеднение этих кальцитов относительно $\delta^{18}\text{O}$, по всей вероятности, объясняется примешиванием вадозных, в отношении изотопов более легких вод к гидротермальному раствору во время выделения кальцита. Для кальцитов месторождений Гарца диапазон температур составляет 180-300°C при условии выделения из чисто магматических вод.

3.1.3. Кислородно-изотопные исследования кварца

Для определения содержания $\delta^{18}\text{O}$ имелись в распоряжении кварцы из месторождений Рудных гор, в частности из Фрейбергского района (120 образцов), из месторождений Гарца (18 образцов) и четыре образца из флюоритовых месторождений Западной Саксонии (Шенбрунн). Данные приведены на рис. 7. Температурная шкала была рассчитана с учетом выделения из чисто магматических вод. При этом были обнаружены следующие температурные интервалы:

Фрейберг:	варисские кварцы	300- >1000°C
	постварисские кварцы	180-300°C

Рудные горы;	варисские кварцы	470->1000°C
	постварисские кварцы	200-300°C
Западная Саксония		
(Шенбрунн):	постварисские кварцы	300-380°C
Гарц (Роттлебероде и Страсберг):	постварисские кварцы	160-240°C

Определенные таким образом температуры для постварисских видов кварца хорошо согласуются с обнаруженными на основе других исследований температурными интервалами, для большей части варисских видов кварца были найдены неправильные температуры образования (~ выше 1000°C). Более подробное рассмотрение причин возникновения необыкновенно низких содержаний ^{18}O варисских видов кварца приводит к выводу, что, вероятно, произошло примешивание бедных ^{18}O вод к гидротермальному раствору. Вадозные воды, добавленные в более или менее выраженной мере к гидротермальным растворам по мере удаления от главных подводящих каналов, были выделены, по всей вероятности, путем подогрева вмещающих пород вследствие подъема гранитов из них. Об этом также свидетельствуют величины содержания Ge в этих кварцах (Шрен 1967).

Для постварисских видов кварца получено содержание ^{18}O , не свидетельствующее о примешивании вадозных вод к гидротермальному раствору. Температурные интервалы, обнаруженные для указанных четырех минерализаций, в значительной мере совпадают.

3.2. Углеродно-изотопные исследования

3.2.1. Предварительные замечания

Во всех исследованных карбонатах наряду с содержанием ^{18}O было определено также содержание ^{13}C ^{3/}. Содержание ^{13}C гидротермально образованного карбоната определяется углеродно-изотопным составом растворенной в гидротермальном раство-

^{3/} Значение ^{13}C отнесены к международному стандарту PDB.

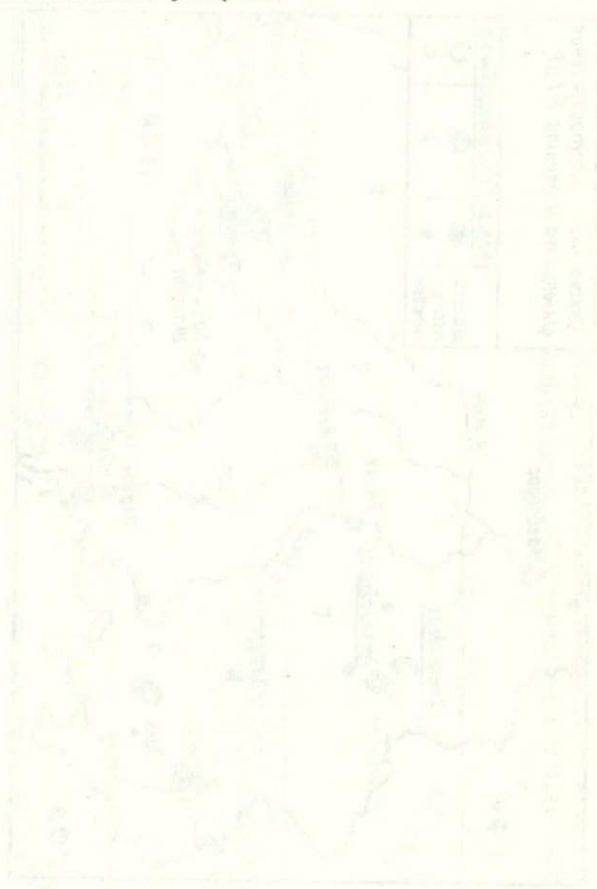
ре двуокиси углерода и равновесной константой равновесия изотопного обмена в системе $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$. До сих пор отсутствуют надежные сведения о влиянии температуры на эти равновесия. В общем можно сказать, что температурная зависимость равновесной константы углеродно-изотопного обмена меньше, чем при фракционировании кислородных изотопов. Расхождение содержаний ^{13}C между карбонатом и CO_2 при температуре 350°C по О' Нейлу (цитировано в труде Ри 1966) незначительное. По мере понижения температуры кальцит в отличие от CO_2 обогащается ^{13}C . Судя по результатам Тейлора и др. (1967) значение ^{13}C гидротермального раствора составляет порядка -7‰ в случае ювенильного происхождения углерода. Вышеупомянутые исследователи обнаружили значения в диапазоне $-6,6$ и $-8,4\text{‰}$ на карбонатах. Сдвиг отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ гидротермального раствора в сторону низших значений может происходить вследствие поглощения биогенного углерода, в то время как примешивание осадочных морских карбонатов, собственно говоря, должно привести к повышению доли ^{13}C .

3.2.2. Результаты углеродно-изотопных исследований карбонатов

Значения ^{13}C исследованных карбонатов приведены на рис. 8. Разброс содержаний ^{13}C значительно меньше разброса содержаний ^{18}O . На месторождении Фрейберг можно наблюдать параллельность распределения кислородных и углеродных изотопов. Родохрозиты в отношении изотопов являются наиболее легкими. Анкериты, наоборот, имеют наибольшую долю тяжелых изотопов. Причиной фракционирования изотопов, наблюдаемого в том же направлении и в случае кислорода и в случае углерода, можно считать различные температуры образования. На варисских кальцитах, однако, не наблюдались соответственно низкие значения ^{13}C несмотря на то, что они частично обладали еще низшими значениями ^{18}O чем родохрозиты. Тем самым подтверждается объяснение низких значений ^{18}O как следствие измененного кислородно-изотопного состава гидротермальных растворов, а не повышения температуры.

Стоит отметить хорошее соответствие диапазонов накопления значений ^{13}C исследованных кальцитов с диапазонами, обна-

руженными Тейлором и др. (1967) для карбонатитов. Это указывает на то, что источником гидротермальных растворов является более глубокая чем граниты магма с большей основностью. Пока нельзя с уверенностью сказать, объясняются ли уменьшенные в среднем на 1% значения ^{13}C в кальцитах из Гарца только различными температурами образования. Возможной причиной можно считать и меньшую долю биогенного углерода.



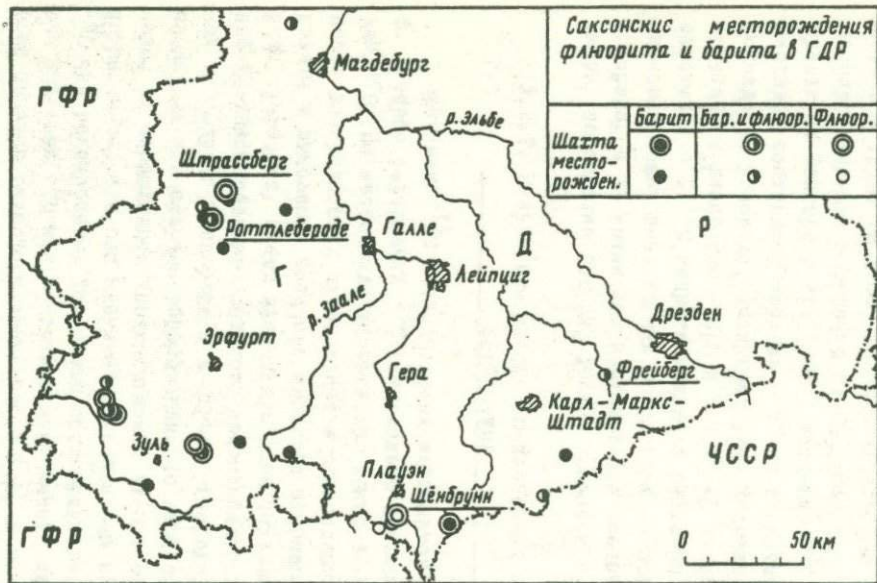


Рис. 1. Размещение саксонских флюорит-баритовых месторождений на территории ГДР.

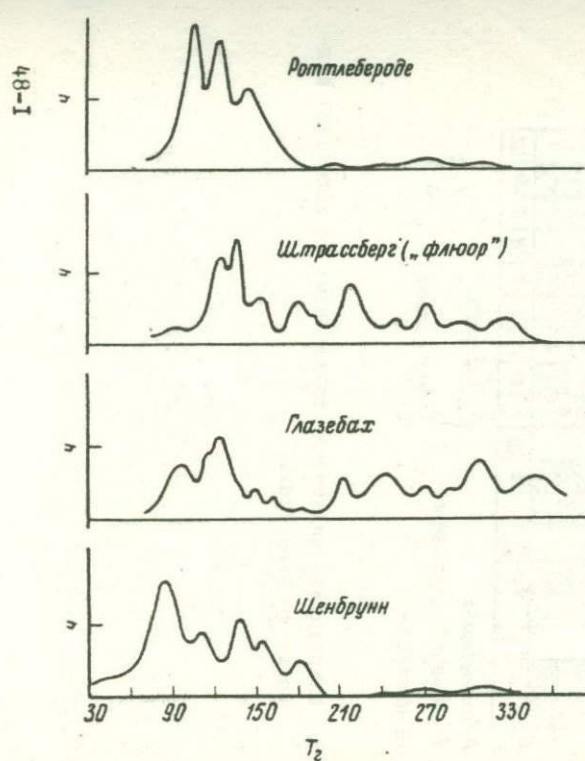


Рис. 2. Диаграммы распределения температур гомогенизации (T_H) включений жидкости во флюоритах месторождений Роттлебероде, Штраассберг и Глазебах/Гарц и Шенбрунн/ Саксония.

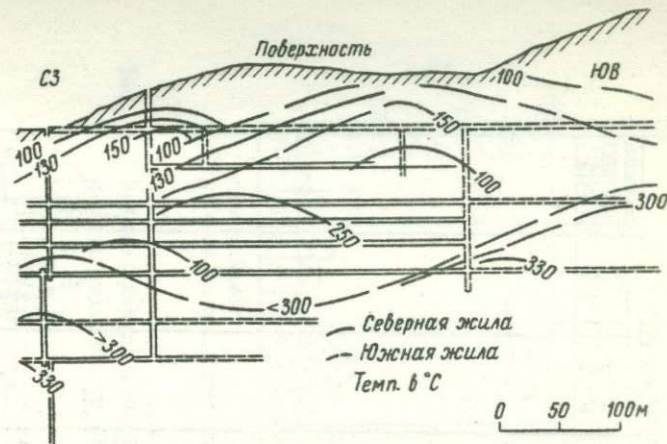


Рис. 3. Изолинии замеренных во включениях флюоритов максимальных температур месторождения Роттлебероде/Гарц

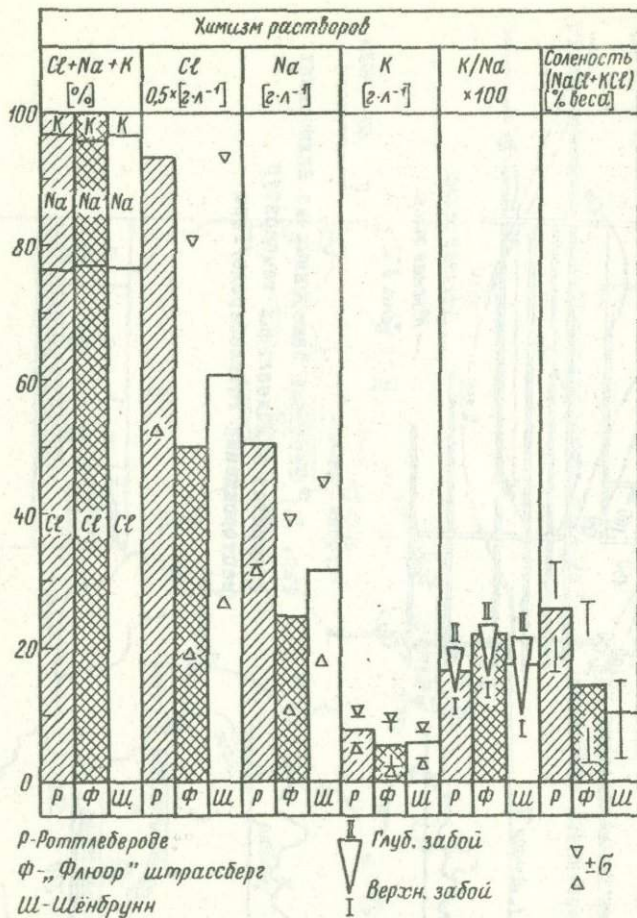


Рис. 4. Макрохимизм жидкостей, извлеченных из включений жидкости во флюоритах.

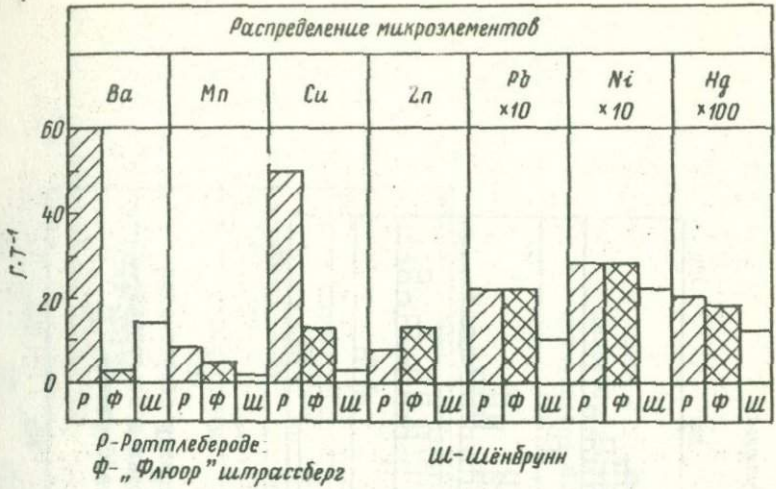


Рис. 5. Распределение некоторых рассеянных элементов во включениях жидкости во флюоритах.

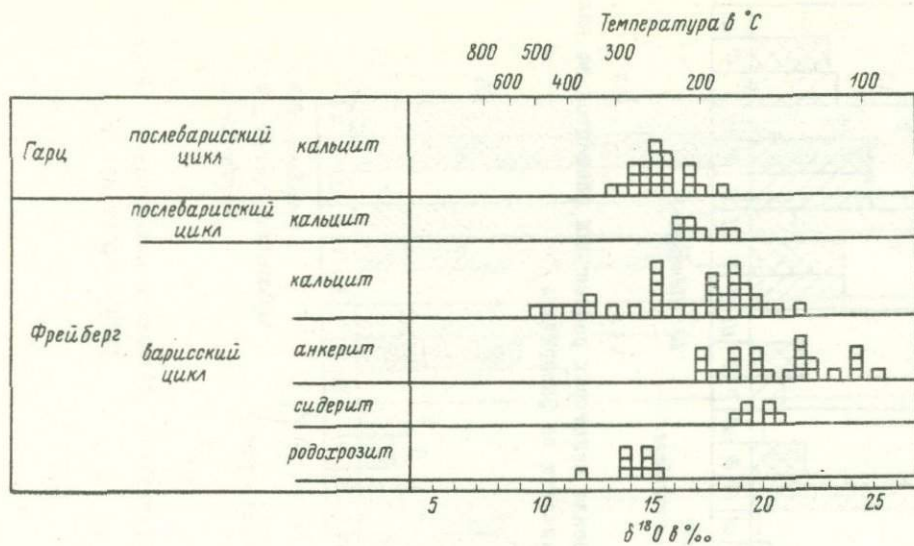


Рис. 6. Распределение величин $\delta^{18}O$ и температур образования в гидротермальных карбонатах варисских и постварисских месторождений Гарца и Фрейберга/Саксония.

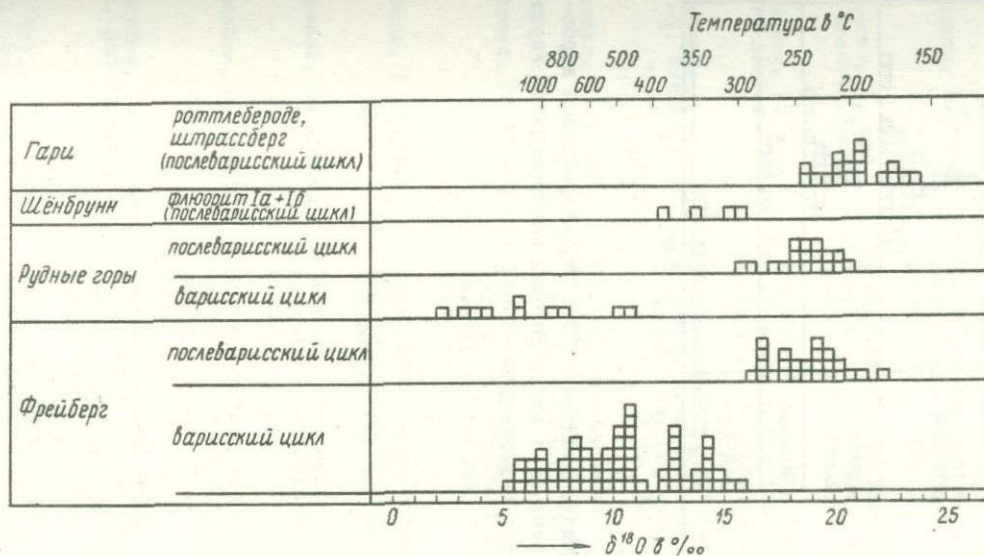


Рис. 7. Распределение величин $\delta^{18}\text{O}$ и температур образования в гидротермальных кварцах варисских и постварисских месторождений Гарца, Рудных гор, Фрейберга и Шёнбрунн/Саксония.

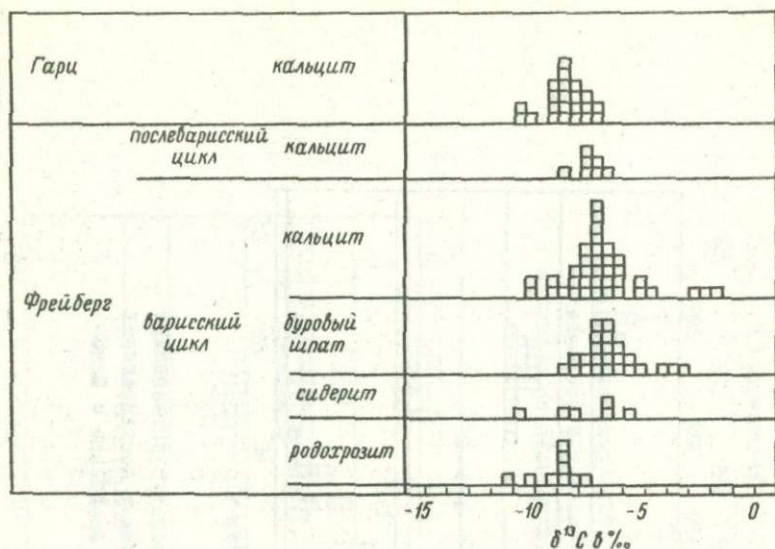


Рис. 8. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ в гидротермальных карбонатах варисских и постварисских месторождений Гарца и Фрейберга/Сакоония.

Литература

- Baumann, L. (1965) : Die Erzlagerstätten der Freiburger Randgebiete. Freib.Forsch.-H. C 188, 268 S.
- Baumann, L. (1967) : Zur Frage der varistischen and postvaristischen Mineralisation im sächsischen Erzgebirge. Freib.Forsch.-H. C 209, 15 - 38.
- Baumann, L. (1968) : Die Mineralparagenesen des Erzgebirges - Charakteristik und Genese. - Freib.Forsch.-H. C 230, 217 - 233.
- Baumann, L. und O. Leeder (1969) : Paragenetische Zusammenhänge der mitteleuropäischen Fluorit-Baryt-Lagerstätten. - Freib. Forsch.-H. C 266 (Top. Rep. of JAGOD), 89 - 99.
- Baumann, L. u. - H.J. Rösler (1967) : Zur genetischen Einstufung varistischen und postvaristischer Mineralisationen in Mitteleuropa. - Bergakademie, H. 11, 660 - 664.
- Baumann, L. u. C.-D. Werner (1968) : Die Gangmineralisation des Harzes und ihre Analogien zum Erzgebirge und zu Thüringen. - Ber.deutsch.Ges.geol. Wiss., Reihe B, H. 5, Bd. 13, 525 - 548.
- Harzer, D. (1967) : Sauerstoffisotopenuntersuchungen an varistischen und postvaristischen Lagerstätten Sachsens. - Freib.Forsch.-H. C 209, 137 - 151.
- Harzer, D. (1970) : Isotopengeochemische Untersuchungen (^{18}O und ^{13}C) an hydrothermalen Mineralen aus Ganglagerstätten der DDR. Freib.Forsch.-Hefte, C 247/1970.
- Kranz, R. (1966) : Organische Fluor-Verbindungen in den Gaseinschlüssen der Wölsendorfer Flusspäte. Naturwiss. 53/1966/23.
- Leeder, O. (1966) : Geochemie der Seltenen Erden in natürlichen Fluoriten und Kalziten. - Freib.Forsch.-H. C 208.
- Leeder, O. (1967) : Die Einstufung von mitteleuropäischen Ganglagerstätten mit Hilfe des Gehaltes an Seltenen Erden. - Freib.Forsch.-H. C 209, 99 - 119.
- Leeder, O., Thomas, R. und Timmler, A. : Geochemisch-lagerstättenkundliche Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen in Fluoriten saxonischer Ganglagerstätten. Ber.dtsch. Ges. Geol. Wiss. (im Druck).
- O'Neil, I.R. und Clayton R.N. : Oxygen isotope geothermometry; in "Cosmic and isotopic chemistry" (edited by Craig, Miller and Wasserburg) North Holland, Amsterdam 1964/ 157-68.

- Roedder, E. : In "geochemistry of hydrothermal ore deposits"
(1967) (Editor: H.L. Barnes) Holt, Rinehart and Winston,
Inc., New York 1967.
- Rösler, H.L. J. : Die zeitliche Einstufung der sächsisch-thüring-
und J.Pilot (1967) ischen Ganglagerstätten mit Hilfe der K-Ar-
Methode. - Freib.Forsch.-H. C 209, 87 - 98.
- Rye, R.O. : The carbon, hydrogen and oxygen isotopic composition
(1966) of the hydrothermal fluids responsible for the
lead-zinc deposits at Providencia, Zacatecas, Mexico.
Econ.Geol. 61/1966/1399-1427.
- Rye, R.O. and : The ¹⁸O content of water in primary fluid inclu-
Neil, J.R. sions from Providencia, North Central Mexico.
(1968) Econ.Geol. 63/1968/232-38.
- Schrön, W. (1967) : Der Germaniumgehalt von Mineralen als Mittel
zur Deutung der Lagerstättengnese. - Freib.
Forsch.-H. C 209, 125 - 135.
- Taylor, H.P.,
Frechen, J. und Degens, E.T.
(1967) : Oxygen and carbon isotope studies of carbona-
tites from the Laacher See district, West
Germany and the Alnö district, Sweden.
Geochim. et Cosmochim. Acta 31/1967/407-430.

ГЕОХИМИЯ ТЕЛЕТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В. П. ФЕДОРЧУК

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Москва, СССР.

Телетермальное месторождения — одни из наиболее спорных в генетическом отношении: в зависимости от представлений того или иного исследователя они трактуются как низкотемпературные гидротермальное, первично осадочные, вулканогенно-осадочные, метаморфогенные или же регенерированные. Объясняется это их "удаленностью" — месторождения телетермального облика не только не обнаруживают связи с конкретными интрузивами, но зачастую располагаются в пределах регионов, вообще лишенных выходов магматических пород. Более частными признаками являются: четкий стратиграфо-литологический контроль, простота вещественного состава и относительно низкая температура образования рудных и жидких минералов. Классическим примером месторождений рассматриваемого типа являются согласные, иногда многоярусные залежи свинцово-цинковых руд, приурочивающиеся к определенным горизонтам мощных толщ карбонатных пород. Помимо этих, так называемых "стратиформных", месторождений к группе телетермальных обычно относятся ртутно-сурьмяные, контролирующиеся структурами экранирования и внутриформационного расчленения, а также некоторые медные (типа медистых песчаников), флюоритовые, мышьяковые (реальгаро-аурипигментовые) и другие месторождения.

Анализ тектоно-металлогенической позиции районов развития телетермальных месторождений и геологоструктурных условий их формирования позволяет прийти к выводу об участии в образовании ряда месторождений этого типа гидротермальных растворов глубинного происхождения.

Телетермальное месторождения обнаруживают четкую приуроченность к периферическим частям древних стабильных

массивов, а также к зонам активизации внутри последних, контролируясь системами глубинные (краевых) разломов и оперяющими их разрывными структурами более мелкого порядка. Несмотря на площадной характер распределения рудной минерализации, особенно в части стратиформных (свинцово-цинковых) месторождений, во всех практически рудных провинциях описываемого типа устанавливается явно выраженная зональность регионального плана — как горизонтальная, так и, особенно, вертикальная. Горизонтальная зональность характеризуется закономерной сменой (в направлении от ядерных частей консолидированных массивов, сложенных обычно гнейсами, к их краевым зонам, где развиты породы осадочного чехла) крутопадающих секущих жил с медно-металлическим, золото-сурьмяным и золото-вольфрамово-полисульфидным оруднением стратиформными залежами свинцово-цинковых, реже медно-полиметаллических руд, а последних, в свою очередь, согласными залежами с киноварно-антимонитовой (иногда с флюоритом) минерализацией и, наконец, секущими телами баритово-полисульфидных (ртутных, свинцово-цинковых) и мышьяковых (реальгарово-аурипигментовых), а также флюоритовых руд. Вертикальная зональность фиксируется почти повсеместно, хотя и с заметными различиями для отдельных районов, обусловленными металлогенической специализацией соответствующей тектонической области. Так, во внутренних (субплатформенных) частях рудоносных зон преобладающим развитием пользуются обычно многоярусные согласные залежи, приуроченные к пологопадающим толщам карбонатных пород и контролирующиеся структурами внутрiformационного расслоения. На нижних ярусах чаще всего локализуются залежи комплексных медьсодержащих руд, на средних — свинцово-цинковых, а на верхних — монометалльных цинковых или свинцовых (с баритом). В случае ртутно-сурьмяно-мышьяковой металлогенической специализации рудной зоны порядок смены минерализации по вертикали (сверху вверх) будет несколько иным: медное — сурьмяное или ртутное — ртутное — мышьяковое оруднение.

Ниже и выше по разрезу согласные рудные залежи сменяются секущими телами: комплексных руд в первом случае и монометаллических - во втором. При этом почти всегда можно установить структурную связь между рудными телами согласного и секущего типа, обусловленную общим планом тектонических деформаций. Такая связь является убедительным доказательством генетического единства месторождений одного и того же рудного района (зоны), несмотря на различия их состава и структурно-морфогенетических типов. Этим самым перебрасывается "мостик" между двумя крайними членами ряда, на одном конце которого находятся месторождения жильного типа - бесспорно гидротермальные, а на другом - пластообразные залежи руд почти того же состава, генезис которых служит обычно предметом дискуссии.

Охарактеризованная выше геолого-структурная общность, устанавливаемая для большинства районов распространения телетермальных месторождений, подкрепляется и данными геохимических исследований.

Рудные провинции, в пределах которых развиты месторождения телетермального типа, отличаются четко выраженной металлогенической (геохимической) специализацией: ведущую роль в них играют рудопроявления строго определенного состава - медные, медно-полиметаллические; медно-полиметаллические, свинцово-цинковые, флюоритовые, баритовые; золото-вольфрамово-полисульфидные, золото-сурьмяные, ртутно-сурьмяные, мышьяковые, флюоритовые, баритовые; полисульфидные, сурьмяно-ртутные, баритовые и др. Весьма характерным для них является и постоянство комплекса типоморфных элементов металлогенического фона: последние образуют в большинстве месторождений самостоятельные минеральные виды, входят в состав основной массы рудных и жильных минералов в виде изоморфной примеси и участвуют в формировании протяженных ореолов первичного рассеяния элементов-индикаторов. Наиболее характерные элементы металлогенического фона, определяющие одновременно и локальный (в масштабах рудного уз-

ла, поля) геохимический фон, могут быть подразделены на три группы: "проходящие", "связующие" и "остаточные" элементы.

К "проходящим" элементам геохимического фона в областях с телетермальным оруденением относятся обычно (перечисляются в порядке их распространения в ореолах гипогенного рассеяния, обусловленной различной подвижностью отдельных элементов и их соединений) ртуть, мышьяк и цинк. В медно-полиметаллических месторождениях телетермального типа ртуть выделяется в виде ртуть-содержащего тетраэдрита (вплоть до шватцита) и теннантита (главным образом, вблизи рудоконтролирующих разломов), а в состав других рудных минералов входит изоморфно (до 0,0001- 0,00001%). В свинцово-цинковых месторождениях она концентрируется, главным образом, в сфалерите (до 0,001-0,01%). Мышьяк ведет себя аналогичным образом, обнаруживая, однако, большую связь с месторождениями ртути и сурьмы: здесь он локализуется в виде арсенопирита (на глубоких горизонтах), самородного мышьяка (в случае дефицита серы) и реалгара с аурипигментом (на верхних горизонтах многоярусных залежей). Цинк образует изоморфную примесь в киновари (до 0,01-0,1% и более) и, иногда, кальците (до 0,1-1%), выделяясь также в виде светлого низкотемпературного сфалерита на верхних горизонтах ртутных месторождений (содержание ртути в нем в этом случае достигает 0,01-0,1% и более). Ореолы первичного рассеяния всех трех перечисленных элементов характеризуются большой протяженностью по вертикали (многие тысячи метров, в том числе непосредственно над рудными залежами не менее 1200-1500 м) и значительной площадью распространения (до первых сотен кв. км).

Наиболее типичным представителем группы "связующих" элементов следует считать сурьму, являющуюся основной составной частью разнообразных сульфосолей. В случае одноплановости структурной схемы формирования медно-по-

лиметаллических, свинцово-цинковых и ртутно-сурьмяно-мышьяковых рудных полей района эти минералы устанавливаются практически во всех месторождениях данной тектонометаллогенической зоны, обнаруживая тяготение к крутопадающим разломам, которые можно рассматривать в качестве рудоподводящих каналов. Характерная особенность - повышенное (до первых десятых долей процента) содержание ртути. Ореолы рассеяния сурьмы, в отличие от ртути, мышьяка и цинка, имеют резко выраженное линейное строение и ограниченные размеры (несколько десятков метров в стороны от рудолокализирующего нарушения или вверх от экранирующей поверхности).

Группа "остаточных" элементов локального геохимического фона объединяет две подгруппы элементов, накапливающихся в уже "отработавших" порциях гидротермальных растворов, то есть отложивших свой основной груз в процессе формирования месторождений. К первой группе относятся компоненты сравнительно высокотемпературных растворов, участвующих в образовании собственно гидротермальных месторождений района. В зависимости от узкой геохимической специализации рудной провинции это будут или золото, или вольфрам и олово, или же, например, бериллий. Они образуют самостоятельные минеральные виды (самородное золото, шеелит, деревянистое олово, гелвин и др.), а также входят в состав основных рудных минералов того или иного месторождения (опять-таки вблизи зон рудолокализирующих нарушений) - киновари (олово и вольфрам - до 0,0001-0,01%), антимонита (золото - до 1-100 г/т), сфалерита (бериллий - до 0,001%) и др. В ореолах первичного рассеяния телетермальных месторождений эти элементы концентрируются обычно лишь в пределах узких "рудных отдушин", выделяемых вдоль зон рудоконтролирующих нарушений и характеризующихся наиболее интенсивным развитием процессов окolorудного изменения вмещающих пород.

Ко второй подгруппе относятся так называемые "рассеянные" элементы: галлий, германий, таллий и др. Галлий и германий, как известно, концентрируются чаще всего в сфалерите. В областях, где ведущую роль играют телетермальные месторождения, выделяются специфические группы мелких жильных свинцово-цинковых рудопроявлений, располагающихся пространственно между зонами развития свинцово-цинковой (отратиформной) и ртутно-сурьмяной минерализации. Сфалерит из такого рода рудопроявлений характеризуется аномально высоким содержанием как галлия (выше 1%), так и германия (десятые доли процента). Сфалерит, устанавливаемый в надрудных зонах ртутных месторождений, также отличается повышенной концентрацией указанных компонентов. Таллий накапливается в наиболее поздних (низкотемпературных) дисульфидных железных (пирит, марказит), образующих довольно выдержанные зоны в сланцах надрудных толщ как полиметаллических, так и пространственно ассоциирующих с ними ртутно-сурьмяных месторождений. Его содержание достигает первых десятых долей процента, а в случае наличия здесь же минералов мышьяка - иногда до 1%.

Таким образом, для районов развития телетермальной минерализации устанавливается тесное геохимическое родство месторождений различных минеральных (полиметаллических с ртутно-сурьмяно-мышьяковыми) и структурных (согласных залежей с окучными телами) групп. Такая же связь намечается и между телетермальными месторождениями, с одной стороны, и, собственно гидротермальными и субвулканогенными - с другой. Это дает основания для вывода об эндогенном происхождении определенной группы месторождений телетермального облика. Их формирование происходит в течение длительного времени в спокойной тектонической обстановке при участии глубинных, хорошо "отсепарированных", относительно низкотемпературных (до 200°), слабоконцентрированных, близких к нейтральным растворам, пропитывавших под большим давлением всю

толщу рудовмещающих пород. Последнее обстоятельство обуславливает интенсивную гидротермальную проработку как рудовмещающих, так и перекрывающих и подстилающих пород (с перераспределением веществ, в силу чего ряд компонентов жильных составляющих может заимствоваться из вмещающих пород) и формирование обширных ореолов первичного рассеяния элементов-индикаторов, что облегчает использование геохимических методов при поисках месторождений этого типа. Сказанным, конечно, не исключается возможность существования и других механизмов образования отдельных групп телетермальных месторождений.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СУРЬМЫ В СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ

МОЗГОВА Н. Н., БОРОДАЕВ Ю. С.

Московский Государственный Университет, Москва, СССР.

Вопросы геохимии свинцово-сурьмяного минералообразования уже обсуждались в литературе рядом исследователей (Robinson, 1948; Григорян, 1960; Сагателян, 1961 и др.). Однако, генетические соотношения членов в системе $Pb-Sb-S$ как указывалось еще в 1957 г. Х.Э.Мак-Кинстри и Г.К.Кеннеди (1960), до сих пор в основном остаются неясными. В настоящее время считается общепризнанным, что развитие процесса образования минералов в этой системе происходит в порядке закономерного уменьшения содержания свинца: в первую очередь кристаллизуется галенит, затем сульфантимониты свинца, которые сменяют друг друга по мере уменьшения их свинцовости, последним выделяется антимонит. Такой порядок объяснялся возрастанием концентрации сурьмы в поступающих гидротермах и связывался с ее амфотерными свойствами. Считалось, что превращение сурьмы из многовалентного катиона в комплексный анион способствует сохранению его в растворах в течение длительного времени (Григорян, 1960).

Эта схема свинцово-сурьмяного минералообразования настолько укоренилась, что наблюдавшиеся некоторыми исследователями отклонения от нее обычно не принимались во внимание. Однако, детальное исследование сульфантимонитов свинца с точной их диагностикой показывает, что в разных условиях ход процесса свинцово-сурьмяного минералообразования имеет свои нюансы и их выявление может дать интересные сведения о геохимических особенностях поведения сурьмы, свинца и некоторых сопутствующих им элементов.

Нами было проведено специальное изучение свинцово-

сурьмяной минерализации в разных типах месторождений. Особое внимание уделено группе сульфоантимонитов свинца, минералам, которые характеризуются практически одним и тем же набором элементов и различаются их количественными вариациями. В этой группе в настоящее время насчитывается свыше десяти минеральных видов, но в природе заметным распространением пользуются лишь семь-восемь (фиг. 1). Общеизвестна трудность диагностики этих минералов. Поэтому нами, кроме минераграфических методов, для точного определения широко привлекался рентгено-спектральный микроанализатор ЖХА-5 японской фирмы JEOL, имеющийся в лаборатории рудной микроскопии геологического факультета МГУ.

Сульфоантимониты свинца в целом нельзя отнести к широко распространенным минералам. Значительные скопления они образуют только в нескольких типах месторождений: в некоторых свинцово-цинковых, в существенно-сурьмяных с заметным развитием полиметаллической минерализации, в свинцово-сурьмяных и в золото-полиметаллических. Объектами наших исследований послужили месторождения всех названных типов главным образом из двух регионов - Восточного Забайкалья и Средней Азии. Для сравнения привлекался материал из других мест и литературные данные. Учитывая сложность правильной диагностики минералов этой группы, из литературы использованы лишь те работы, где вопросам идентификации уделялось особое внимание. В целом изученный материал представлял около тридцати месторождений разного вещественного состава. Остановимся на наиболее контрастных результатах, полученных по двум типам месторождений - свинцово-цинковым и существенно сурьмяным.

В свинцово-цинковых месторождениях, представленных месторождениями полиметаллического рудного пояса Восточного Забайкалья и месторождением Северный Кантау в Средней Азии, свинцово-сурьмяная минерализация в виде сульф-

фоантимонитов свинца наложена на свинцово-цинковую. Антимонит в этих месторождениях практически не встречается. Несмотря на наложенный характер свинцово-сурьмяной минерализации, что в целом свидетельствует об уменьшении содержания свинца в минеральных ассоциациях при развитии процесса, выделение самих сульфоантимонитов происходит не всегда в порядке уменьшения их свинцовистости. В первую очередь кристаллизуются четырехкомпонентные сульфоантимониты, в состав которых, помимо главных компонентов, входят незначительные количества меди, железа или мышьяка, причем на разных месторождениях кристаллизация может начинаться разными минералами. Так, в забайкальских месторождениях в случае присутствия значительных количеств железосодержащего джемсонита, первым выделяется именно он, несмотря на его невысокую свинцовистость, тогда как минералы с большим содержанием свинца, например, буланжерит, развиваются по нему. При отсутствии джемсонита кристаллизация начинается самым высокосвинцовистым членом группы - геокронитом, в состав которого входит мышьяк и который в дальнейшем замещается более сурьмянистым менегинитом и буланжеритом. В среднеазиатском же месторождении первым образуется медьсодержащий менегинит, затем сменяющийся более высокосвинцовистым геокронитом. Весьма интересно, что появление более сурьмянистых членов ассоциации, например, развитие буланжерита по менегиниту, часто связано с наложением и развитием карбонатных метакристаллов и прожилков.

Почти повсеместно процесс свинцово-сурьмяного минералообразования на этом типе месторождений завершается развитием микроскопических прожилков и выделений галенита и бурнонита ($Pb\ Cu\ Sb_2S_4$), которые секут и замещают различные сульфоантимониты свинца. Бывает также псевдоморфозы галенита по джемсониту. Нередко появление этого галенита также обнаруживает тесную связь с карбонатной минерализацией.

Так, наблюдаются Галенитовые каемки вокруг карбонатных метакристаллов, развивающихся по краям геокронитовых выделений. Аналогичные каемки отмечаются в геокроните вокруг метакристаллов хлорита и арсенопита (Северный Кантау).

Совсем иной тип соотношений проявляется в существенно сурьмяных месторождениях с подчиненным развитием полиметаллической, в основном цинковой минерализации. Они рассмотрены нами на примере двух среднеазиатских месторождений - Гур-Дара и Терексай. Основным сурьмяным минералом здесь является антимонит, но значительным развитием пользуются и сульфоантимониты свинца, причем последние развиваются по антимониту в местах их пространственного совмещения, т.е. свинцово-сурьмяная минерализация образуется позже сурьмяной. Для Терекская такой факт был описан еще в 1956 г. К.Т.Мустафиним, но не анализировался с точки зрения общего хода процесса сурьмяно-свинцового минералообразования. Теперь он подтвержден и нами как при макро-, так и микронаблюдениях на обоих месторождениях.

В пределах самой сульфоантимонитовой ассоциации здесь отмечается иная последовательность выделения минералов нежели в полиметаллических месторождениях. Наиболее ранними являются самые сурьмянистые члены группы, которые с течением времени замещаются все более свинцовистыми. Так, например, по цинккенту, одному из наиболее богатых сурьмой представителей данной группы, который иногда непосредственно замещает антимонит, развиваются более высокосвинцовистые буланжерит, семсейит и шультит.

Более сложные соотношения сульфоантимонитов наблюдаются в двух оставшихся типах месторождений - золото-полиметаллических и свинцово-сурьмяных, где, отмечается наибольшее многообразие видов данных минералов. Сульфоантимонитовая ассоциация золоторудных месторождений на примере Дарасуна наиболее полно изучена А.А.Филимоно-

вой (1967). Ею установлены два разных типа ассоциаций сульфoантимонитов, но в целом в каждой из них последовательность выделения минералов согласуется с порядком повышения их сурьмянистости. Самые сложные соотношения минералов этой группы характерны для свинцово-сурьмяных месторождений типа Азатека или Вольфсберга. Руды Азатека, несмотря на работы Г.О. Григоряна (1960) и Э.А. Сагателян (1961), требуют еще дальнейшего детального исследования с привлечением современных методов точной диагностики чрезвычайно богатой здесь в видовом отношении данной минеральной ассоциации. На этих месторождениях наблюдается как замещение более богатых свинцом сульфoантимонитов более бедными, так и обратные соотношения. Выяснение их затрудняется широким развитием реакционных каемок минералов промежуточного состава между минералами, резко различающимися по отношению свинца к сурьме.

Рассмотренные примеры показывают, что действительно свинцово-сурьмяное минералообразование не всегда удовлетворяет выдвинутой ранее схеме, т.е. не всегда происходит повышение содержания сурьмы в течение процесса свинцово-сурьмяного минералообразования.

Какими же геохимическими факторами регулируется этот процесс? Прежде всего необходимо иметь в виду, что данная минерализация, накладываясь на более ранние минеральные ассоциации, развивается по ним метасоматически, на что, в частности, уже указывалось М.С. Сахаровой и Н.А. Калиткиной (1970) при рассмотрении золото-полиметаллических месторождений. Поэтому появление в свинцово-цинковых месторождениях в первую очередь сульфoантимонитов, содержащих дополнительно в своем составе незначительные количества железа, меди или мышьяка, видимо, определяется активностями этих элементов. Так, в рудах, богатых пиритом, первым, выделяется джемсонит (Центральное), в месторождениях, относительно более богатых медью, — менегинит (Сев.Кантау); при практическом отсутствии

медьсодержащих минералов - геокронит (Екатерино-Благодатское). В существенно сурьмяных месторождениях выделение одного из самых сурьмянистых членов группы-цинкениита в начале образования сульфоантимонитовой минерализации, должно быть, обусловлено высокой активностью на данной стадии сурьмы.

В пределах самой сульфоантимонитовой ассоциации отдельные ее члены, сменяясь во времени, также метасоматически развиваются один по другому. Поскольку подобные замещения происходят без увеличения объема, занимаемого сульфоантимонитами, а скорее с его уменьшением, так как параллельно идет образование по раннему сульфоантимониту метакристаллов карбоната, то в этом случае надо говорить не о привносе отдельных компонентов, участвующих в строении сульфоантимонитов, а об их выносе. С учетом этого положения рассмотрим преобразования компонентов в сульфоантимонитовой ассоциации в разных условиях.

В свинцово-цинковых месторождениях имеют место замещения геокронита и менегинита буланжеритом. Как следует из сопоставления их формул, это должно сопровождаться выносом меди и мышьяка совместно с некоторым количеством свинца (табл. I). Для наглядности в таблице даны эмпирические формулы минералов в виде соотношения $PbS: Sb_2S_3$ где количество PbS или Sb_2S_3 принято за единицу. В этом же типе месторождений происходит и иного плана преобразования: менегинит замещается более свинцовистым геокронитом, джемсонит - более свинцовистым буланжеритом и, наконец, сульфосоли, например, геокронит, преобразуются в галенит. Этот процесс должен сопровождаться наряду с выносом железа, меди, частичным или даже полным выносом сурьмы. Таким образом, в одном и том же полиметаллическом типе месторождений при свинцово-сурьмяном минералообразовании происходит вынос свинца или вынос сурьмы. При этом наблюдается упрощение состава образующихся минералов - один из компонентов, имеющийся в минимальных количествах, выносится. Что касается меди, то как показывает раз-

вите позднего бурнонита, содержащего значительные количества этого элемента, последний, видимо, не мигрирует на значительные расстояния, а связывается с некоторыми количествами свинца и сурьмы вблизи мест выноса, т.е. происходит как бы перегруппировка вещества. Все это свидетельствует о том, что в период свинцово-сурьмяного минералообразования здесь существовали различные локальные метастабильные равновесия в системе раствор - минерал.

В существенно сурьмяных месторождениях все преобразования в системе $Pb-Sb-S$ с развитием процесса происходит в одном направлении - с выносом сурьмы: антимонит замещается цинкенидом, а цинкенид - семсейитом, буланжеритом или шульцитом. Это говорит о понижении активности сурьмы в растворах.

Таким образом проведенный анализ показывает, что с развитием процесса свинцово-сурьмяного минералообразования активность и относительная подвижность компонентов в системе $Pb-Sb-S$ меняется по-разному и зависит от условий: иногда сурьма, а иногда свинец переходит в растворимое состояние.

В связи с этим интересен вопрос: в какой форме для сурьмы и свинца совершается этот переход? Для сурьмы до последнего времени в качестве главной формы переноса признавались главным образом сульфидные и гидросульфидные комплексы: $Sb_2S_4^{2-}$, $H_2Sb_2S_4^0$, $HSb_2S_4^-$ (Колпакова, 1971). Для свинца установлен гораздо более широкий спектр легкорастворимых комплексов: кроме гидросульфидных $[PbHS^+]$, $[Pb(HS)_2^0]$, $[Pb(HS)_3^{2-}]$ также хлоридный ($PbCl^+$), фторидный (PbF^+), карбонатный ($PbCO_3^0$), сульфатный ($PbSO_4^0$) (Баранова, 1971).

Проведенные нами исследования показали, что переход в раствор сурьмы, также как и свинца, тесно связан и одновременен с образованием карбонатов. Это заставляет полагать, что и сурьма образует легкорастворимые карбонатные комплексы, как это уже установлено для свинца (Fau-chette, Volpige, 1959; Баранова, 1971) и предполагалось

для сурьмы в работе Б.О.Манучарянца, В.Б.Наумова, И.Д.Ходаковского (1970).

Еще один вопрос, на котором хотелось бы остановиться - это щелочность-кислотность минералообразующих растворов и в связи с ним - положение свинцово-сурьмяной минерализации в общем ходе процесса минералообразования. До последнего времени считалось, что растворы, участвующие в свинцово-сурьмяном минералообразовании, были щелочными. Это обосновывалось экспериментами С.К.Робинсона (Robinson, 1948), Г.П.Лисецкой (1954) и др. Однако, в недавних работах (Кляхин, Головиков, Ягофарова, 1969) было показано, что сульфoантимониты свинца успешно синтезируются и в кислых средах ($pH = 1$). О возможности существования слабoкислых рудоносных растворов при формировании сурьмяно-ртутных и сурьмяных месторождений говорилось в упомянутой выше работе Б.О.Манучарянца и других, которые пришли к этому выводу на основании изучения газoво-жидких включений.

Предположение об участии кислых растворов в переносе сурьмы нам кажется вполне правомочным в отношении монoметалльных сурьмяных и сурьмяно-ртутных месторождений, где наиболее обычна ассоциация антимонита с флюоритом и баритом. Наблюдающийся в природе тесный парагенезис с хлоритом и карбонатами говорит о большей вероятности участия щелочных растворов. В этом случае можно полагать, что образование галенита и антимонита, как это признано для сульфидов, происходит в кислoтную стадию, тогда как сульфoантимониты свинца, в целом образующиеся в одних случаях позже галенита, а в других - позже антимонита, выделяются в позднюю щелочную.

Поскольку сходными свойствами обладают сульфосоли мышьяка и висмута, можно ожидать проявления аналогичных закономерностей в мышьяковых и висмутовых месторождениях.

Табл. I

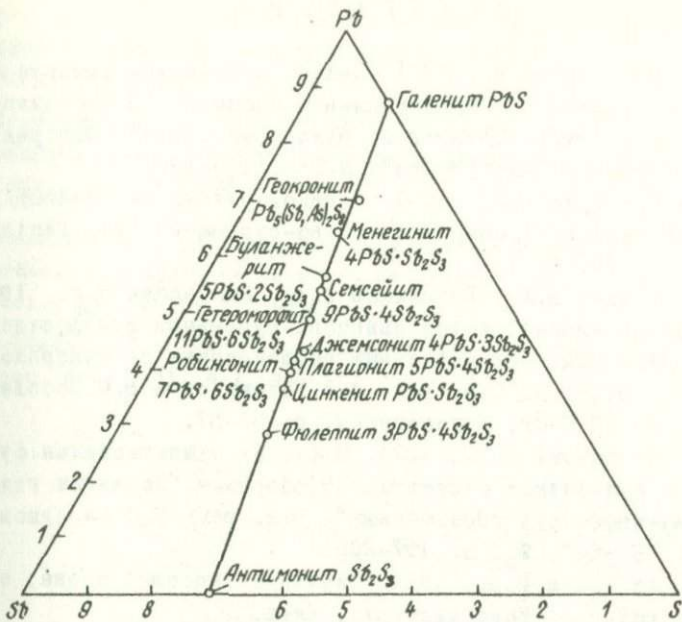
СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А) Вынос в раствор		PbS
5 PbS · (Sb, As) ₂ S ₃		2,5 PbS · Sb ₂ S ₃ + 2,5 PbS + As ₂ S ₃
геокронит		буланжерит
0,3Cu ₂ S · 3,7PbS · Sb ₂ S ₃		2,5 PbS · Sb ₂ S ₃ + 1,2 PbS + 0,3Cu ₂ S
менегинит		буланжерит

В) Вынос в раствор		Sb ₂ S ₃
0,04Cu ₂ S · PbS · 0,3Sb ₂ S ₃ + As ₂ S ₃		PbS · 0,2(Sb, As) ₂ S ₃ + 0,1Sb ₂ S ₃ +
менегинит		геокронит + 0,04Cu ₂ S
0,25FeS · PbS · 0,75Sb ₂ S ₃		PbS · 0,4Sb ₂ S ₃ + 0,35Sb ₂ S ₃ +
Джемсонит		буланжерит + 0,25FeS
PbS · 0,2(Sb, As) ₂ S ₃		PbS + 0,2(Sb, As) ₂ S ₃
геокронит		геленит

СУЩЕСТВЕННО СУРЬМЯНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Вынос в раствор	Sb ₂ S ₃
PbS · Sb ₂ S ₃	PbS · 0,9Sb ₂ S ₃ + 0,1Sb ₂ S ₃
цинкениит	семсейит
PbS · Sb ₂ S ₃	PbS · 0,4Sb ₂ S ₃ + 0,6Sb ₂ S ₃
цинкениит	буланжерит
PbS · Sb ₂ S ₃	PbS · 0,2Sb ₂ S ₃ + 0,8Sb ₂ S ₃
цинкениит	шultzит
2Sb ₂ S ₃ + PbS	PbS · Sb ₂ S ₃ + Sb ₂ S ₃
антимонит	цинкениит



Фиг. I. Расположение сульфоантимонитов свинца на диаграмме составов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Баранова Н.Н., 1971. Физико-химические условия переноса свинца в гидротермальном процессе. В сборнике "Геохимия гидротермального рудообразования". Отв. ред. В.Л.Барсуков. Изд. "Наука", М., с. 173-196.

Григорян Г.О., 1960. О некоторых закономерностях и условиях образования свинцово-сурьмяных руд. Геохимия, № 1, 60-67.

Кляхин В.А., Головилов А.А., Ягофарова Е.Г., 1969. Гидротермальный синтез свинцово-сурьмяных сульфосолей. В сборнике "Экспериментальные исследования по минералогии" (1968-1969гг.). Отв. ред. А.А.Головилов и В.С.Соболев. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, с. 50-57.

Колпакова Н.Н., 1971. О формах существования сурьмы (Ш) в сульфидных растворах. В сборнике "Геохимия гидротермального рудообразования". Отв. ред. В.Л.Барсуков. Изд. "Наука", М., с. 197-209.

Лисецкая Г.П., 1954. Изучение тиосолей олова, сурьмы и мышьяка. Канд.диссерт., Киев,

Маф-Кинстри Х.Э. и Кеннеди Г.К., 1960. Некоторые соображения о последовательности образования ряда рудных минералов. В сборнике "Проблемы эндогенных месторождений", вып. 1, отв. ред. В.И.Смирнова. Изд. ин.литерат., М., с. 213-230.

Манучарянц Б.О., Наумов В.Б., Ходаковский И.Л., 1970. Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений сурьмы и ртути. Геохимия, № 11, 1291-1301.

Мустафин К.Т., 1956. Минералогические и некоторые генетические особенности одного из сурьмяных месторождений южного Тянь-Шаня. Тр. ин-та геол. АН Кирг.ССР, вып. УШ, 79-101.

Сагателян Э.А., 1961. Минералогия свинцово-сурьмяных руд Азатекского месторождения Армянской ССР. Изд. АН Арм.ССР, Ереван, с. 121.

Сахарова М.С., Калиткина Н.А., 1970. Исследование

процесса образования теннантита и энэргита при нагревании халькопирит-арсенопиритовых руд. Вестн. Моск. ун-та., сер. геол., № 6, 50-58

Филимонова А.А., 1967. Об ассоциациях сульфoантимонитов свинца в рудах Дарасунского месторождения. Геол. рудн. месторожд., № 2, 107-121

Faucherre M.J., Bounair Z., 1959. Sur la constitution des carbonates complex de curve et de plomb. Compt. Rend. Acad. Sci., 248, N 26, 3705-3707

Robinson S.C., 1948. Synthesis of lead sulphoantimonites. Econ. Geol., 43, N 4, 293-312

ОБРАЗОВАНИЕ КРЕМНИСТО-КАРБОНАТНЫХ ПОРОД (ЛИСТВЕНИТОВ)
ИЗ СЕРПЕНТИНИТОВ В КАЛИФОРНИИ, США

И. БАРНС

Геологическая служба США, Менло Парк, Калифорния, США

Краткое содержание

Углекислота, высвобождающаяся в метаморфических процессах и находящаяся в воде, частично образующейся в результате этих же процессов, взаимодействует с серпентинитами с образованием кремнисто-карбонатных пород (лиственитов).

Введение

От Южной Калифорнии до Западной Аляски вплоть до устья реки Юкон протягивается 7000-километровый пояс источников и подземных вод, богатых двуокисью углерода. В пределах этого пояса встречаются также месторождения ртути и породы цеолитовых фаций. Эти богатые CO_2 воды Береговой провинции США обычно содержат удивительно высокие концентрации бора и являются частью Тихоокеанского борного пояса, выделяемого Курманом (1958). Уайт (1957) и Барнс (1970) приписывают этим водам метаморфическое происхождение.

Детальные исследования вод были проведены в штате Калифорния, к северу от Сан-Франциско (рис. I). Солт-Спринг, Футс-Спринг и Уилбур-Спринг расположены в пределах сбросовой зоны Коуст-Рэндж, которая отделяет богатые хлоридами натрия и кальция воды центральной долины Калифорнии от богатых двуокисью углерода вод Береговой провинции.

Геохимия

Представительные химические анализы состава богатых двуокисью углерода вод и пород, содержащих эти воды, приведены в таблице I. Такие воды обнаружены в выработках многих месторождений ртути Береговой провинции (White and Robertson, 1962) White, 1967). Свойства этих вод связаны с процессом кремнисто-карбонатного изменения серпентинитов; считают, что этот процесс проявлен в настоящее время и в других районах (Barnes and O'Neil 1969). Низкие значения pH и высокие концентрации бикарбоната указывают на высокие парциальные давления двуокиси углерода; пузырьки газа, богатого CO_2 , вырываются на поверхность во

многих местах излияния источников. Температуры источников, приведенные в таблице 1, варьируют от 17°C, средней годовой температуры, до 53°C в случае Уилбур-Спринг. Температура источника зависит от окружающих условий, если скорость потока мала. Сода и Солт-Спринг содержат высокие концентрации магния и кремнезема, что обусловлено реакцией с серпентинитом. Концентрация магния и кремнезема в источниках, залегающих среди граввакков, значительно ниже по сравнению с Мад-Спринг. Заметим, что концентрации бромидов, йодидов, бора и аммония весьма высоки.

Богатые двуокисью углерода воды выщелачивают из серпентинита большие мольные доли магния, чем кремнезема, что показано в таблице 2. Сода-Спринг находится в кремнисто-карбонатных породах (листвениты), контактирующих с неизмененным серпентинитом. Футс-Редей-Спринг находится в серпентините; Сейглер-Спринг-2 в кремнисто-карбонатных породах; Солт-Спринг I, Уилбур-Спринг и Бартлет-Спринг расположены не непосредственно в серпентинитах, но в районе их развития. За исключением Уилбур-Спринг отношение магния к кремнезему в водах больше, чем отношение магния к кремнезему в серпентинитах. Если серпентина становится мало, тогда богатые CO₂ воды производят выщелачивание магнезита или опала. В случае Уилбур-Спринг возможно, что серпентин в основном был вынесен и воды сейчас выщелачивают аморфный кремнезем.

Таблица 2

Мольные отношения Mg^{2+}/SiO_2 в водах с высоким P_{CO_2}
 Мольное отношение Mg/Si в серпентине равно 1,5

Источник	Mg^{2+} , моль/л	$SiO_2(e)$, моль/л	Mg^{2+}/SiO_2
Сода-Спринг	0,0185	0,0020	9,2
Сейглер-Спринг 2	0,0098	0,0028	3,4
Футс-Редей-Спринг	0,0104	0,0021	5,0
Уилбур-Спринг	0,0016	0,0033	0,5
Солт-Спринг I	0,0108	0,0023	4,6
Бартлет-Спринг	0,0118	0,0017	7,0
Грязевой вулкан	0,0038	0,0006	6,2

Изученные системы являются открытыми в физическом смысле этого слова. Здесь мы имеем возможность исследовать в деталях природу открытых систем, теоретически рассмотренных Коржинским (1960) и Томпсоном (1959). Углекислота и вода переносятся в этих системах в виде отдельных фаз. Исходя из химических составов флюидов может быть установлена природа и последователь-

ность реакций до тех пор, пока система остается открытой.

Химический потенциал системы или свободная энергия Гиббса может быть рассчитана, если известны стандартные свободные энергии растворенных и твердых веществ и воды, а также химические составы растворов. Соответствующее уравнение имеет вид

$$\Delta G_R = RT \ln(Q/K),$$

где ΔG_R — свободная энергия Гиббса реакции

R — газовая постоянная

T — температура

Q — коэффициент реакции

K — константа равновесия.

Результаты расчета приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Степень насыщения вод различными компонентами, выраженное в значениях ΔG_R (ккал.); (+) — пересыщение, (-) — недосыщение

Формула минерала	Названия источников					
	Сода	Сейглер	Фаутс	Уилбур	Солт	Бартлет
$MgCO_3$	0,5	0,3	0,1	0,8	0,1	-0,1
$CaMg(CO_3)_2$	2	-0,3	1	0,1	0,8	0,7
$FeCO_3$	1	-0,7	0,7	-0,1	1	-4
$CaCO_3$	0,1	-3	-1	-0,8	-0,2	-0,6
$Mg(OH)_2$	-8	-8	-7	-7	-8	-9
$Fe(OH)_2$	-7	-8	-7	-7	-9	-8
$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	-9	-6	-9	-3	-8	-9
Гель Si_2O_2	0,1	-0,06	0,1	0,03	0,1	0,05

Величины свободных энергий указывают, что все воды не насыщены в отношении брусита и серпентина. Воды также не насыщены в отношении всех пироксенов и оливинов, а большинство вод пересыщено магнезитом и доломитом, хотя это не показано в таблице. Половина вод пересыщена сидеритом и только один источник пересыщен кальцитом. Все источники, кроме одного, пересыщены аморфным кремнеземом или гелем кремнезема.

Химические потенциалы находятся в соответствии с минералогией кремнисто-карбонатных пород. Кремнисто-карбонатные породы состоят главным образом из кремнезема, рентгенограмма которого соответствует β — кристобалиту или кварцу. Обычно встречаются магнезит и анкерит-доломит, а кальцит присутствует значительно реже.

В противоположность предположениям Коржинского и Томпсона существует значительное отклонение от равновесия в отношении серпентина и брусита. Отклонения от равновесия в отношении карбонатов невелики. На рисунке 2 показаны близкие к равновесным взаимоотношения воды с гелем кремнезема или аморфный кремнеземом. Насыщение кремнеземом обнаружено при температурах столь высоких как 55°C и столь низких как 10°C . Очевидно, реакция имеет обратимый характер, так как это соотношение справедливо для отношений магния к кремнезему, больших и меньших, чем отношение магния к кремнезему в серпентине; говоря другими словами реакция обратима, когда серпентин растворяется с образованием твердого кремнезема. После старения аморфный кремнезем кристаллизуется с образованием кристобалита. Присутствие кварца может требовать температур более высоких, чем 55°C .

В противоположность кремнисто-карбонатным породам некоторые месторождения состоят главным образом из магнезита. Одно такое месторождение из Красных гор, Калифорния, было описано Боденлосом (*Bodenlos*, 1950). Там месторождение массивных магнезитов расположено на контакте с неизмененными перидотитами, содержащими оливин, ортопироксен и клинопироксен. Барнс и О'Нейл 1969 описали воды, образующиеся в результате современной серпентинизации, и указали, что все значения pH превышают 11. Если богатые двуокисью углерода воды взаимодействуют с перидотитами, следует ожидать высокие значения pH, причем двуокись углерода должна перейти в карбонат-ион. Ионы магния будут взаимодействовать с карбонатными ионами с образованием карбоната магния. При значениях pH, контролируемых оливином и пироксеном, кремнезем в основном ионизирован и растворимость валовой SiO_2 будет очень сильно возрастать в месте протекания реакции. Таким образом, если растворы реагируют с серпентином, входящим в состав перидотитов, могут образовываться массивные залежи магнезита с незначительным содержанием кремнезема.

Заключение

Кремнисто-карбонатные породы образуются в результате взаимодействия широко распространенных богатых двуокисью углерода вод с серпентинитами; залежи магнезита могут возникнуть в результате взаимодействия серпентина с существенно карбонатными водами на контакте с неизмененными перидотитами.

Таблица I. Химические свойства и литология пород, в которых находятся источники с высоким P_{CO_2} . Значения концентраций даны в мг/л. Концентрация HCO_3^- не зависит от различий в значении pH; Концентрация карбонат-иона проявляет такую зависимость, в связи с чем указаны приблизительные значения концентраций. Действительные содержания CO_3^{2-} могут отличаться от табличных в интервале $2 \leq C_{CO_3^{2-}} \leq 0,5$ раза

Образец	Сода Спринг	Сейтшер Спринг	Футс-Реден Спринг	Уилбур Спринг	Солт Спринг I	Бартлет Спринг	Грязевой вулкан к востоку от Форт-Брэгт
Характеристики пород, вмещающих источники	Развитие опала (β -кристобалита) и магнезита по серпентину	Развитие опала (β -кристобалита) по серпентину	Серпентинит	Кремнистый сла-нец	Серпентинит	Серпентинит	Переслаивающиеся известковистые песчаники и ломонит-содержащие сланцы
Приблизительный дебит л/мин	5	10	0,3	40	3	0,1	1
pH [±]	6,46;6,47	6,17;6,27	6,43;6,55	6,66;7,07	6,48;6,6	6,61	6,87; 6,94
T ^{°C}	17	52	17	53	25	17	17
Ca ²⁺	153	30	104	2,8	115	67	36
Mg ²⁺	450	238	254	38	262	286	92
Na ⁺	1,310	162	3,800	8,500	8,400	10,4	4,900
K ⁺	60	20	56	440	90	0,8	175
Cl ⁻	530	272	3,990	9,700	11,800	4,4	640
SO ₄ ²⁻	30	6,3	7,0	390	63	2,2	45

52-1

HCO_3^-	5,030	1,258	4,838	7,100	3,066	1,640	13,000
CO_3^{2-}	1.2	0.2	1	17	1	0.5	10
Fe^{2+}	3.7	0.22	2.5	0.04	0.13	0.54	0.3
Mn^{2+}	0,33	0,02	0.2	-	-	-	0.2
Br^-	3	2	22	16	45	0.1	7
J^-	2	0.7	6	27	50	0.1	2.5
F^-	0.4	0.1	1.1	2.5	1.4	0.1	0.3
Al^{3+}	0.1	0.66	0.1	0.2	0.5	-	0.4
H_2S (общ.)	0.0	0.0	0.0	200	0.0	0.0	0.0
SiO_2 (общ.)	120	170	125	200	140	100	37
B (общ.)	265	19	115	310	200	0.08	410
NH_3 (в вы- де N)	21	9.2	30	280	120	0.14	-
PCO_2 атм.	1.3;1.3	1.1;0.9	1.3;1.0	0.8;0.7	0.8;0.6	0.3	1.2;1.0

* Определено дважды, второе определение сделано в более позднее время, чем был отобран образец.



Рис. 1. Положение некоторых богатых CO_2 источников, избранных для детального исследования.

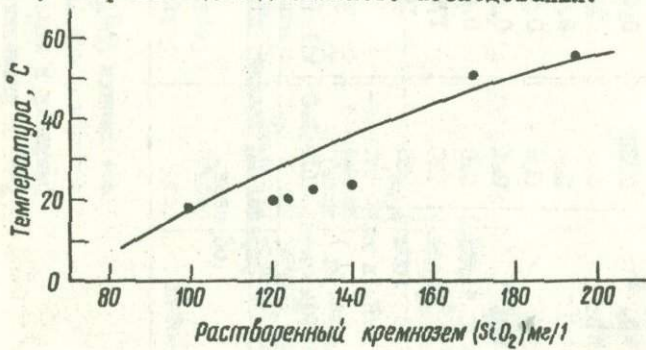


Рис. 2. Концентрации кремнезема и кривая равновесия для системы аморфный кремнезем - вода (Kitahara, 1960)

Литература

- Barnes, Ivan, 1970, Metamorphic waters from the Pacific Tectonic Belt of the West Coast of the United States: *Sci.*, v. 168, p. 973-975.
- Barnes, Ivan, and O'Neil, J. R., 1969, The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, Western United States: *Geol. Soc. America Bull.*, v. 80, p. 1947-1960.
- Bodenlos, A. J., 1950, Geology of the Red Mountain magnesite district, Santa Clara and Stanislaus Counties, California: *Calif. Jour. Mines and Geol.*, v. 46, p. 223-278.
- Kitahara, Shigeto, 1960, The polymerization of silicic acid obtained by the hydrothermal treatment of quartz and the solubility of amorphous silica: *Rev. Chem. Japan*, v. 30, p. 131-137.
- Korzhinski, D. S., 1949, The phase rule and systems with perfectly mobile components: *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, v. 64, no. 3, p. 361-364.
- Kurman, I. M., 1958, The Pacific Ocean and mid-Asiatic boron belts; *Zakonomernost: Razmeshchen. Poleznykh Iskopacm.*, Akad. Nauk SSSR, Otdel, Geol.-Geograph.Nauk, 1958, no. 1, p. 470-486.
- Thompson, J. B., Jr., 1959, Local equilibrium in metasomatic processes in *Researches in Geochemistry*, P. H. Abelson, ed., New York, John Wiley and Sons, Inc., 511 p.
- White, D. E., 1957, Magmatic, connate and metamorphic waters: *Geol. Soc. America Bull.*, v. 68, p. 1659-1682.
- _____ , 1967, Mercury and base-metal deposits with associated thermal

and mineral waters, in *Geochemistry of Hydrothermal Deposits*, H. L. Barnes, ed., New York, Holt, Rinehart and Winston, 670 p.

White, D. E. and Roberson, C. E., 1962, Sulphur Bank, California, a major hot spring quicksilver deposit, in *Petrologic Studies--A Volume to Honor A. F. Buddington*: Engels and others, eds., Geol. Soc. America, 660 p.

ТЕРМОДИНАМИКА ГРЕЙЗЕНОВОГО ПРОЦЕССА
(НА ПРИМЕРЕ ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ)

И. Н. ГОВОРОВ

Геологический институт Дальневосточного научного центра
АН СССР, Владивосток, СССР.

Грейзеновые месторождения издавна известны как источник оловянного камня. Из них добывается также значительная масса вольфрамитовых, бериллиевых, ниобо-танталовых и других редкометалльных руд. В 50-тых годах найдены и описаны месторождения апокарбонатных грейзенов (Говоров, 1960; Материков, 1961), некоторые из которых заключают уникальные запасы флюорита. В зависимости от состава пород, подвергшихся замещению, выделяются пять формаций грейзеновых месторождений: кварцевожильно-грейзеновая, альбитит-грейзеновая, апокарбонатно-грейзеновая, апоскарново-грейзеновая, апобазито-грейзеновая. Обзор литературы и общая характеристика месторождений различных формаций приводятся в работах Говорова (1960), Щербы (1968), Рундквиста, Денисенко, Павловой (1971).

На Дальнем Востоке СССР распространены редкометалльные месторождения трех формаций: альбитит-грейзеновой, апокарбонатно-грейзеновой и кварцевожильно-грейзеновой. Месторождения двух первых формаций приурочены к зоне сочленения древних массивов - Ханкайского и Бурейского с Сихотэ-Алинской складчатой областью; они отличаются обилием минералов фтора и связаны с контрастными габбродиорит-гранитными комплексами среднепалеозойского возраста, конечные дифференциаты которых представлены лейкократовыми и аляскитовыми гранитами. Месторождения кварцевожильно-грейзеновой формации встречаются повсеместно в связи с нормальными биотитовыми и лейкократовыми гранитами, которые в ряде случаев принадлежат к боро-оловянному типу.

Геологические наблюдения и изучение газовой-жидких включений в минералах грейзеновых месторождений Дальнего Востока показывают, что в процессе формирования месторождений выделяются шесть этапов, отличающихся температурой и составом включенных растворов: I - ранняя микроклинизация; II - альбитизация; III - грейзенизация с образованием топазово-слюдисто-кварцевых, мусковит-турмалиново-кварцевых и альбитово-слюдяных грейзенов по алюмосиликатным породам, слюдисто-флюоритовых и турмалин-флюоритовых - по карбонатным; IV - образование редкометалльно-кварцевых жил; V - образование сульфидных прожилков; VI - образование безрудных кварц-флюорит-кальцитовых прожилков. Температуры кристаллизации определялись методом гомогенизации включений, а химический состав включенных растворов - при помощи водных вытяжек из минералов (Говоров, Филиппова и др. 1970). Полученные результаты сведены в табл. I.

Немногие определения давления по газовой-жидким включениям в минералах (Наумов и Иванова 1971) и геологические наблюдения показывают, что подавляющее число грейзеновых месторождений формировалось в условиях средних глубин (2-4 км), т.е. при давлении 500-1000 бар. Глубина формирования некоторых месторождений, особенно корней грейзеново-жильных тел, могла опускаться до 5-6 км (1300-1600 бар). Верхние же части месторождений, связанных с субвулканическими интрузивами, находились на глубине 0,5-1 км, т.е. в условиях литостатической нагрузки 130-260 бар.

В зависимости от условий температуры и давления, химического состава замещаемых пород и воздействующих на них гидротермальных растворов возникают грейзеновые тела с определенным минеральным составом и типом метасоматической зональности. Общий обзор и термодинамический анализ этих типов дан в предыдущей работе (Говоров 1970). Здесь мы более детально рассмотрим глав-

ную систему минеральных равновесий грейзенового процесса (калиевый полевой шпат = мусковит + кварц, альбит = мусковит + кварц, мусковит = топаз + кварц), позволяющую оценивать активность водородных ионов, калия, натрия и фтора, т.е. тех реагентов, которые определяют в основном перенос и отложение рудного вещества грейзеновых месторождений.

В основе проведенных термодинамических расчетов лежит модель-реакция между твердыми фазами и водным раствором, компоненты которого представлены простыми катионами и кислородными анионами, гидролизованными в той или иной степени в зависимости от силы основания и кислоты, температуры, давления и pH раствора. Для составления реакций указанным способом и вычисления их стандартных изобарных потенциалов необходимо знание констант диссоциации кислот и оснований и величин стандартного изобарного потенциала продуктов диссоциации для каждого значения температур и давлений. Анализ экспериментальных данных *Francis* (1956, 1961) по константам диссоциации воды и фтористо-водородной кислоты показал, что приближенный расчет констант диссоциации слабых кислот и оснований в области повышенных температур и давлений может производиться для изобары 500 бар в интервале 250-450° по уравнению Харнеда (Харнед и Оуэн, 1952), а также по способу *Cross and Cobble* (1964); для изобары 1000 бар в интервале 200-550° по уравнению *Pitzer* (1937); для изобары 1500 бар в интервале 200-650° по уравнению, выведенному автором (см. рис. 1 и пояснения к нему). В общей форме последнее имеет следующий вид:

$$\lg K_T \times 4,5757T = \Delta G_{\text{дисс}}^{373} - \Delta S_{\text{дисс}}^{298} (T - 373) + \Delta C_{p_{\text{дисс}}}^{298} (T - 373) - \\ - \Delta C_{p_{\text{дисс}}}^{298} \times T \times 2,3026 (\lg T - \lg 373).$$

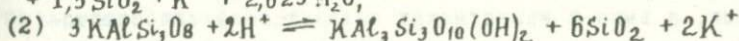
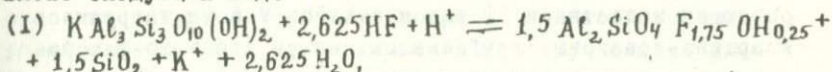
Полученные данные по константам диссоциации показывают, что с увеличением давления происходит существенное уменьшение изобарных потенциалов диссоциации. В то же время величины изобарного потенциала недиссоциированных молекул, судя по данным *Pistorius and Sharp* (1960) для воды, в интервале 500-1500 бар меняются незначительно (в пределах общей погрешности метода). Исходя из этого, стандартные изобарные потенциалы ионов, принятые для расчетов (табл. 2), находились путем алгебраического суммирования соответствующих изобарных потенциалов диссоциации и величин изобарного потенциала нейтральных молекул, полученных по методу *Criss and Cobble* (1964) с использованием всех имеющихся экспериментальных данных.

В качестве опорных термодинамических величин для твердых фаз взяты новые значения теплоты и изобарного потенциала образования из окислов для ортоклаза и альбита, рекомендуемые справочниками (Карапетьянец и Карапетьянец, 1968; Карпов, Кашик, Пампура, 1968; Кларк, 1969). Стандартные термодинамические функции мусковита, пирофиллита и каолинита рассчитаны по изобарному потенциалу ортоклаза и изобарным потенциалам реакций, изученных Гаррелсом (1960) и *Hemley* (1959). Исследование последнего особенно важно, так как близко моделирует условия грейзенового процесса. Особенности вычисления неизвестных термодинамических констант других минералов отмечались в ранее опубликованных статьях (Говоров, 1967, 1970). Все принятые для расчетов данные по твердым фазам сведены в табл. 3.

Результаты проделанных расчетов представлены на частных и сводных диаграммах рис. 2, 3, 4. Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм, примерно соответствуют концентрации в растворах газовой-жидких включений (табл. 1) с поправкой на коэффициенты активности, которые, судя по экспериментальным (*Lietzke*, 1955) и расчетным (*Ellis, Fyfe*,

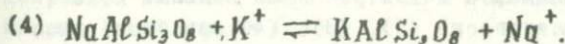
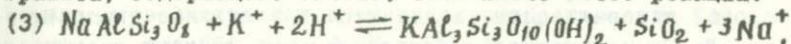
1957; Говоров, 1964; Хелгесон, 1967) данным, в гидротермальных системах меняются в пределах 0,8-0,2 для концентраций 0,001-3 м соответственно.

На диаграммах рис. 2, а, в сплошными линиями показаны поля устойчивости минеральных парагенезисов наиболее широко распространенных грейзеновых тел, в которых внутренняя (тыловая) зона представлена топазово-кварцевым грейзеном, а периферические зоны, граничащие с неизменным гранитом, - мусковитово-кварцевыми грейзенами. Равновесные реакции, определяющие границы трех указанных зон, имеют следующий вид:



Написание реакции (1) в части фтористого компонента отвечает сильно кислой среде. В зависимости от pH раствора, температуры и давления соотношения HF и F⁻ в растворах, а следовательно и стехиометрические коэффициенты при HF и F⁻ в реакциях, меняются, что определяет изменение угла наклона линии равновесия (1) и ее кривизну.

В некоторых месторождениях кварцевожильно-грейзеновой формации на границе мусковито-кварцевой зоны и гранита прослеживается узкая зонка грейзенизованного гранита, содержащего альбит, т.е. имеют место реакции:



Незначительное развитие альбитосодержащих грейзенов и альбитов в месторождениях кварцевожильно-грейзеновой формации хорошо объясняется диаграммами рис. 2 а, в, так как даже при относительно высокой активности натрия, принятой при построении диаграмм (0,5 м), устойчивость альбита и моновариантного равновесия (3) ограничивается активностью калия 0,03 м,

которая, очевидно, близка к минимальной для грейзеновых месторождений.

Месторождения альбитит-грейзеновой формации на Дальнем Востоке представлены в двух субфациях: альбит-топазовой (Кировское и Вознесенское в Ханкайском массиве) и слюдисто-альбитовой (проявления в Буреинском массиве).

На Кировском и Вознесенском месторождениях альбититы и топазовые грейзены, несущие ниобо-танталовую, касситеритовую и вольфрамитовую минерализацию, развиты в апикальных выступах штоков аляскитовых гранитов, прорывающих известняки. В эндоконтактовой зоне интрузивов кварцево-топазовые грейзены сменяются топазово-флюоритовыми, а выше в известняках находятся залежи слюдисто-флюоритовых апокарбонатных грейзенов. Для альбититов, слагающих нижнюю часть грейзенового тела, характерен парагенезис альбита с топазом; менее распространен парагенезис микроклина и топаза, который местами встречается и в нижней части зоны кварцево-топазового грейзена. Практически ценная ниобо-танталовая минерализация (колумбит, танталит, стреврит) приурочена к верхней части зоны альбититов и нижней части топазовой зоны, т.е. характеризуется индикаторными парагенезисами альбит + топаз и ортоклаз + топаз.

Физико-химические условия существования двух указанных парагенезисов, а следовательно и развития танталовой минерализации, выявляются при анализе диаграмм рис. 2. На диаграммах а и в штриховыми линиями показано положение равновесий (1), (3), (4) при более высоких активностях фтора и натрия, равных соответственно $0,3m$ и $1,0m$. Как следует из табл. 1, такие величины вполне реальны для топазовых альбитов и высокофтористых грейзенов. При этих активностях фтора и натрия поле топаза увеличивается за счет поля мусковита, а поле альбита - за счет полей мусковита и ортоклаза, и в интервале $280-350^{\circ}$ и pH 5-6 (близнейтральная об-

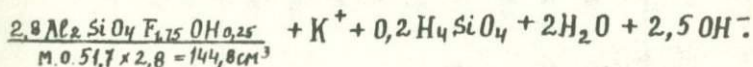
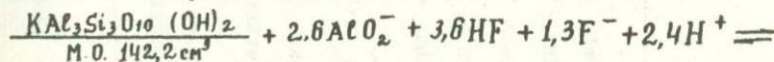
ласть) альбит и топаз образуют устойчивый парагенезис при реальных значениях активности калия ($\leq 0,02m$).

Парагенезис ортоклаза и топаза становится возможным при снижении активности натрия до $0,5m$ и повышении активности фтора до $0,5-0,7m$ при незначительном повышении активности калия (до $0,1-0,3m$), температуре $> 300^\circ$ и $pH \leq 5,5$ (рис. 2, с, d').

Таким образом формирование танталоносных грейзенов связано с интенсивным фтористо-натриевым метасоматозом близнеутрального характера. Разрушение фторотанталатных комплексов и отложение танталовых минералов происходило при температуре $350-280^\circ$ в результате падения концентраций натрия и фтора, входивших в новообразования альбита, топаза и флюорита.

Условия образования месторождений слюдисто-альбитовой субфации описываются диаграммами рис. 3. Сравнивая эти диаграммы с диаграммами рис. 2, мы видим, что область устойчивости альбита и его парагенезиса с мусковитом при реальных активностях натрия и калия расширяется в сторону более высоких температур и низких значений pH с ростом давления. Особенно благоприятны для развития альбититов и слюдисто-альбитовых грейзенов умеренные глубины, соответствующие давлению 1000-1500 бар.

Диаграммы рис. 4 отображают условия метасоматоза, происходившего при интенсивном привносе и выносе всех компонентов растворами. В этом случае равновесие (I), например, для 500 бар, 400° и $pH = 6$, должно быть написано в следующем виде:



Все другие минеральные реакции диаграмм рис. 4 составлялись аналогичным образом.

Сопоставление диаграмм рис. 2,3 с диаграммами рис. 4, характеризующими более широкий круг грейзеновых месторождений и их соотношения с метасоматитами других типов гидротермальных месторождений (Говоров, 1970), позволяет наметить общие ряды ацидофильности (а) и абиссофильности (б) минералов для области 100-650° и 250-1750 бар: а) альбит, ортоклаз — мусковит — топаз — каолинит, пирофиллит; хлорит — биотит — турмалин — мусковит; б) топаз — пирофиллит — каолинит — турмалин — мусковит — альбит, ортоклаз.

Таблица I

Химический состав водных вытяжек из минералов грейзеновых
месторождений Дальнего Востока

Эта- пы	Минералы (кол-во проб)	t°C	Концентрация ионов, г экв/л. H ₂ O							
			Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
I	Микроклин (3)	650-550	1,05	0,87	0,01	0,16	0,15	0,51	1,00	0,25
II	Альбит (3)	550-450	1,98	0,01	0,05	0,00	0,47	0,28	0,80	0,12
III	Топаз (I)	450-250	0,25	0,18	0,14	0,04	0,08	0,12	0,27	0,10
	Кварц (3)		0,46	0,12	0,00	0,20	0,04	0,37	0,22	0,17
	Флюорит (3)		0,61	0,21	0,07	1,04	1,66	0,20	0,13	0,26
IV	Кварц (4)	350-250	0,34	0,06	0,15	0,12	0,01	0,27	0,21	0,03
V	Галенит (I)	300-250	0,40	0,00	0,29	0,33	0,35	0,46	0,00	0,26
VI	Кварц (I)	250-150	0,17	0,02	0,04	0,00	0,02	0,16	0,05	0,00
	Флюорит (I)		0,16	0,00	0,00	0,32	0,00	0,16	0,32	0,00

Таблица 2.

Стандартные величины парциального молярного объема (\bar{V}_{298}°) и изобарного потенциала ($-\Delta Z_t^{\circ}$ ккал/моль, г-ион) ионов и молекул в водном растворе при повышенных температурах и давлениях*

Ионы, молекулы	\bar{V}_{298}° см ³ /моль (г-ион)	1 атм, 25 ⁰	Давление насыщенных паров		1000бар			
			100 ⁰	200 ⁰	200 ⁰	300 ⁰	400 ⁰	500 ⁰
I	2	3	4	5	6	7	8	9
	<u>-43,5</u>	<u>115,65</u>	110,0	102,9	104,2	97,5	90,9	87,0
-21	<u>165,55</u>	163,1	160,3	161,3	159,6	158,7	160,2	
2	<u>215,75</u>	215,3	215,7	216,4	218,4	221,8	227,3	
23	<u>205,35</u>	206,8	207,9	208,3	208,7	209,0	210,2	
-41	182,8	176,9	165,9	165,9	151,2	133,6	113,9	
-13	201,3	198,6	192,8	193,0	184,7	174,3	162,4	
15	<u>218,46</u>	218,4	216,9	217,3	214,7	210,7	205,8	
29	<u>231,10</u>	233,7	237,3	237,3	240,2	242,7	244,7	
-1,6	<u>66,08</u>	65,7	64,4	64,7	64,8	64,9	60,4	
12	<u>70,41</u>	72,2	75,1	75,1	78,2	81,5	85,0	
-24,7	<u>20,30</u>	18,3	15,7	16,6	14,7	12,8	12,9	
-2	63,2	63,2	63,7	64,2	65,7	67,8	71,5	
10	90,6	90,6	87,8	88,8	86,3	82,7	79,6	
-43,7	<u>2,53</u>	-2,8	-9,8	-8,6	-15,1	-21,7	-26,5	
-21	<u>55,91</u>	54,3	52,6	53,5	52,8	52,6	53,9	
2	<u>106,2</u>	106,7	108,2	108,7	111,7	115,8	121,1	
0	0	0	0	0	0	0	0	
-5,3	<u>37,595</u>	37,1	36,0	35,7	33,9	32,1	29,2	
18,1	<u>56,690</u>	<u>58,1</u>	<u>60,7</u>	<u>59,9</u>	<u>62,5</u>	<u>65,4</u>	<u>68,8</u>	

Продолжение таблицы 2

<u>I</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
	<u>8,2</u>	<u>87,66</u>	69,5	71,8	71,8	74,0	76,2	69,1	
	<u>2,9</u>	<u>105,26</u>	-	-	-	-	-	107,3	
	<u>-21,8</u>	<u>108,84</u>	106,8	104,2	104,8	103,9	100,8	100,3	
I		150,0	150,0	150,4	150,7	153,2	154,0	157,1	
	<u>-1,9</u>	<u>62,651</u>	63,8	65,5	65,5	67,6	70,1	61,9	
	<u>-7,2</u>	<u>100,246</u>	-	-	-	-	-	99,1	
-53		+250,3	242,5	228,8	227,7	209,5	190,2	168,7	
-24		+266,7	262,5	254,3	253,4	242,1	230,1	216,9	
2		+283,1	282,4	280,8	279,0	274,7	270,0	265,1	
30		+299,06	300,8	302,3	301,9	302,9	304,2	306,1	
44		+312,46	315,9	320,8	320,8	326,5	333,3	341,4	

*/ Неподчеркнутые величины вычислены автором

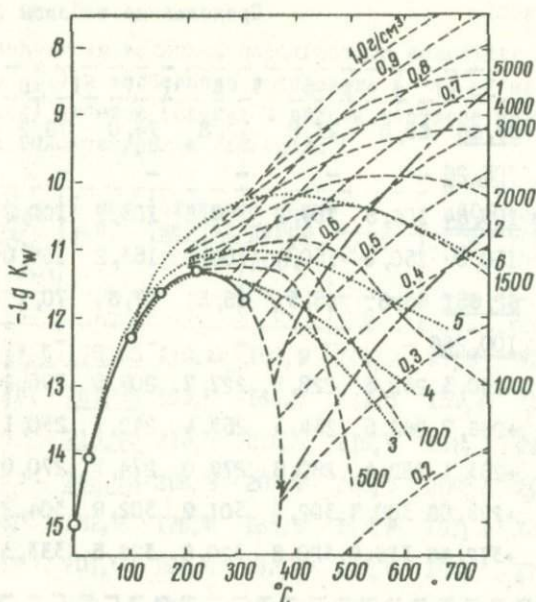


Рис. 1. Зависимость константы диссоциации воды и водного пара от температуры и давления (изохоры 0,2-1,0 г/см³, изобары 500-5000 бар). Диаграмма составлена на основании экспериментальных данных Noyes, Kato, Sosman (1910) для кривой кипения воды и расчетов по приближенному уравнению Franck (1956) для водного пара. Кривые 1 и 2, фиксирующие состояние пара с диэлектрической проницаемостью соответственно $D = 10$ и $D = 5$, ограничивают надкритическую (флюидную) область; кривая 3 рассчитана по уравнению Харнеда (Харнед, Оуен, 1952) $\lg K_w = -4470,99/T + 6,0875 - 0,017060T$; 4 - вычислено по методу и данным Criss and Cobble (1964); 5 - расчет по уравнению Pitzer (1937) $\lg K_w = -6178,38/T + 69,205 - 25,165 \lg T$; 6 - расчет по уравнению $\lg K_w = -7104/T + 71,52 - 25,165 \lg T$, выведенному автором.

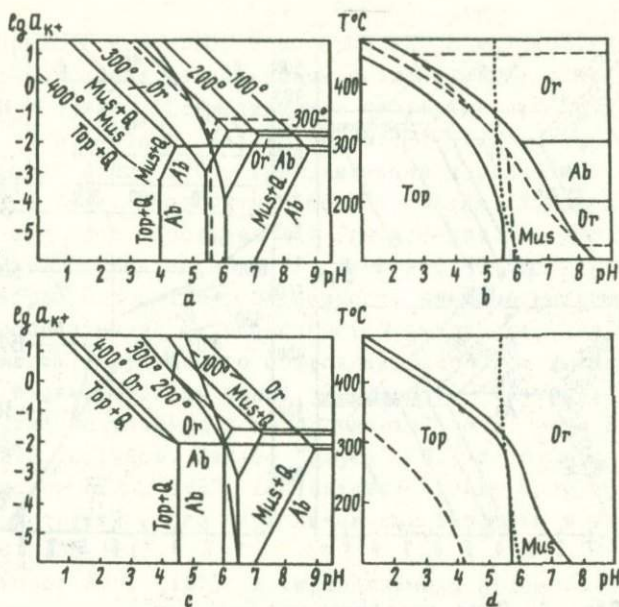


Рис. 2. Поля устойчивости минеральных парагенезисов грейзенов при избыточном кварце (давление около 500 бар). Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: *a, б* - калий 0,02 *m*, натрий 0,5 *m* и 1,0 *m* (штриховые линии), фтор 0,1 *m* и 0,3 *m* (штриховые линии); *с, d* - калий 0,1 *m*, натрий 0,5 *m*, фтор 0,5 *m* и 0,01 *m* (штриховая линия). *Ab* - альбит, *Mus* - мусковит, *Or* - ортоклаз, *Q* - кварц, *Top* - топаз. Пунктирная линия - *pH* нейтральной точки воды.

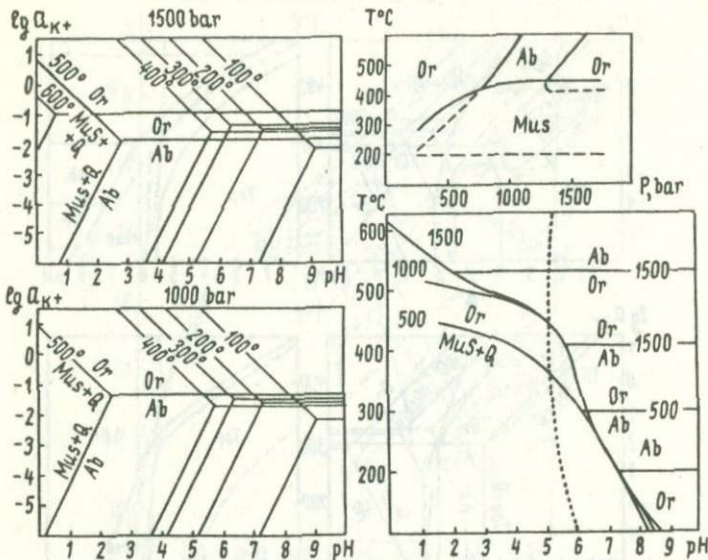


Рис. 3. Поля устойчивости минеральных парагенезисов при избыточном кварце. Активности растворенных компонентов: калий 0,02*m*, натрий 0,5*m*. На диаграмме P - T сплошной линией показаны кривые равновесия в нейтральных растворах, штриховой - в щелочных. Другие обозначения те же, что и на рис. 2.

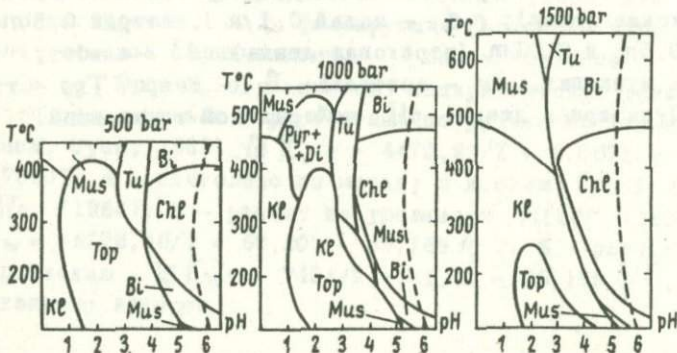


Рис. 4. Поля устойчивости минералов при давлении 500, 1000 и 1500 бар. Активности растворенных компонентов: натрий 0,1*m*, калий 0,02*m*, другие 0,01*m*. Bi - биотит, Di - диаспор, Ke - каолинит, Mus - мусковит, Pyg - пирофиллит, Top - топаз, Tu - турмалин, Chl - хлорит. Штриховая линия - pH нейтральной точки воды.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Гаррелс Р.М., 1960. Некоторые значения свободной энергии, найденные на основании геологических соотношений. В сборнике "Термодинамика геохимических процессов", отв.ред. В.В.Щербина. Изд-во ИЛ, М., с.122-136.

Говоров И.Н., 1960. Грейзенизация карбонатных пород. В сборнике Межд. геол. конгресс XXI сессия. Доклады советских геологов. Проблема XIV Гранито-гнейсы, отв.ред. Н.П.Семененко. Изд-во АН УССР, Киев, с. 80-96.

Говоров И.Н., 1964. Зависимость послемагматического минералообразования от особенностей кристаллизации гранитной магмы, агрегатного состояния растворов и специфического взаимодействия ионов. В сборнике "Физико-химические условия магматизма и метасоматоза", отв. ред. В.С.Соболев, Н.Л.Добрецов. Изд-во "Наука", М., с. 5-24.

Говоров И.Н., 1967. Контактный метаморфизм гранитоидных интрузий и его термодинамика. Геология и геофизика, 10, 135-151.

Говоров И.Н., 1970. К термодинамике процесса грейзенизации алюмосиликатных пород. В сборнике "Очерки физико-химической петрологии", т. II, отв. ред. В.А.Жариков, А.А.Маракушев, Д.Л.Перчук. Изд-во "Наука", М., с. 15-27.

Говоров И.Н., Филиппова Т.Г., Ефимов М.И., Благодарева И.С., Степанов Г.Н., Фатьянов И.И., 1970. Геохимические типы и признаки глубинности рудоносных гидротерм Дальнего Востока (по данным изучения газово-жидких включений в минералах). В сборнике "Вопросы геологии, геохимии и металлогении северо-западного сектора Тихоокеанского пояса", отв. ред. И.Н.Говоров. Владивосток, с. 218-224.

Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Д., 1968. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Изд-во "Химия", М., 471 стр.

Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д., 1968. Кон-

станты веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Изд-во "Наука", М., 143 стр.

Кларк С.мл. (ред.), 1969. Справочник физических констант горных пород. Изд-во "Мир", М., 543 стр.

Материки М.П., 1961, Новый генетический тип промышленных месторождений плавикового шпата. В сборнике "Минеральное сырье", вып. 2. Госгеолиздат, М., с.37-46.

Наумов В.Б., Иванова Г.Ф., 1971. Барометрическая характеристика условий образования вольфрамитовых месторождений. Геохимия, 6, 627-641.

Рундквист Д.В., Денисенко В.К., Павлова И.Г., 1971. Грейзеновые месторождения (онтогенез и филогенез). Изд-во "Недра", М., 328 стр.

Харнед Г., Оуэн Б., 1952. Физическая химия растворов элементов. Изд-во ИЛ, М., 628 стр.

Хелгесон Г.К., 1967. Комплексообразование в гидротермальных растворах. Изд-во "Мир", М., 184 стр.

Щерба Г.Н., 1968. Грейзеновые месторождения. В книге "Генезис эндогенных рудных месторождений", отв.ред. В.И.Смирнов. Изд-во "Недра", М., с. 378-442.

К ГЕОХИМИИ РТУТИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ

Н. А. ОЗЕРОВА

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР. Москва, СССР.

В настоящее время накопилось довольно большое количество данных о распределении ртути в различных природных объектах. Эти данные, наряду с геологическими, позволяют рассмотреть современное состояние вопроса об источниках ртути в ртутных месторождениях и о роли газового переноса ртути в гидротермальном процессе.

Для ртути разными исследователями допускаются преимущественно-магматический, осадочный и осадочно-метаморфогенный источники. Мы не будем подробно останавливаться на геологическом обосновании этих гипотез, этому посвящена большая литература (А.А.Сауков, В.И.Смирнов, В.А. Кузнецов, Д.И.Щербаков, В.П.Поляков, В.П.Федорчук, В.Г.Сургай, Д.Уайт, Е.Бейли, К.Краускопф, А.Моисеев и др.).

О связи ртутной минерализации с глубинными источниками свидетельствует приуроченность ее месторождений к зонам глубинных разломов; в этих зонах в ряде случаев наблюдаются проявления ультраосновного и основного магматизма - продуктов извержения глубоких частей Земли.

Для того, чтобы составить представление, каков порядок содержания ртути в глубоких геосферах, было изучено распределение ртути в различных типах изверженных пород, для которых по ряду геологических и геохимических соображений в качестве первоисточников предполагается подкоровое вещество. Нами были проанализированы на ртуть ультраосновные и генетически с ними связанные основные породы, расположенные в различных геотектонических структурах - древних кристаллических щитах, зонах активизации платформ и подвижных поясов, имеющих различный возраст. Так, анализировались породы Мончегорского

плутона (Балтийский щит), интрузива Садбери (Канадский щит), Норильского района (Сибирская платформа), породы офиолитовых поясов Урала и Кавказа (подвижные пояса), океанические интрузивные породы из рифтовой зоны Срединно-Индоеокеанского хребта, океанические базальтоиды Полинезии и др. Установлено, что содержание ртути в этих породах обычно ниже кларка, принятого для земной коры ($8 \cdot 10^{-6}\%$) и в среднем для отдельных районов составляют $(2-4) \cdot 10^{-6}\%$. С этих же позиций детально изучалось распределение ртути в кимберлитах Сибирской платформы и заключенных в них ксенолитах эклогитов и ультраосновных пород; особенно интересны в рассматриваемом аспекте ксенолиты, как остатки той среды, где зарождались очаги кимберлитовой магмы (Кузнецов, 1964). Подавляющая часть проб кимберлитов и эклогитов также характеризуется низкими значениями содержания ртути в десятиллионные и первые миллионные доли процента. Такой же порядок содержания ртути отмечается в лунных образцах (Reed et al., 1970). Все эти данные позволяют допустить наличие низких содержания ртути в веществе верхней мантии.

Аналогично низкие содержания ртути отмечаются также в океанических базальтоидах Полинезии, которые рассматриваются (Горшков, 1967) как первичные, имеющие источник в астеносфере. Процесс глубинной дифференциации вещества мантии приводит к его разделению и образованию известково-щелочных лав островных дуг, к которым относится в частности рассматриваемая нами Курило-Камчатская вулканическая область. По-видимому, этим процессом дифференциации можно объяснить появление более повышенных содержания ртути в андезито-базальтовых лавах Курило-Камчатской зоны по сравнению с океаническими базаль-

I) Все анализы на ртуть выполнены высокочувствительным химическим методом, разработанным Айдиньян (1960).

тоидами (средние содержания ртути соответственно равны $3 \cdot 10^{-6}$ и $6,6 \cdot 10^{-6}\%$). Такое направленное увеличение содержания ртути приводит в ряде случаев к появлению магматических очагов, обогащенных ртутью, как это наблюдается для вулканов о-ва Кунашир (Курильские острова) и Узон-Семячинского района на Камчатке, с которыми парагенетически связано современное формирование ртутной минерализации (среднее содержание ртути в лавах этих вулканов равно $1 \cdot 10^{-5}\%$). Кроме того известно, что в газах действующих вулканов и гидротермальных систем Курило-Камчатской вулканической области отмечаются повышенные содержания ртути. А поскольку доказано (Горшков, 1967; Мархинин, 1967 и др.), что продукты извержений в пределах Камчатско-Курильской вулканической области связаны с очагами в верхней мантии, можно полагать, что ртуть является продуктом дегазации верхней мантии. Однако, если в пределах вулканических областей связь ртутной минерализации с продуктами вулканизма довольно отчетлива (и те и другие являются производными глубинных очагов), то в других районах ртутные месторождения не обнаруживают генетической связи с изверженными породами и образуются в периоды затухания активного магмообразования. В этих случаях ртуть, по-видимому, выделяется по зонам глубинных разломов из глубоких очагов Земли как продукт дегазации.

Учитывая особые свойства ртути - чрезвычайно высокую летучесть ее паров - можно полагать, что для этого отнюдь не обязательно повышенной против кларка ее содержание в очагах верхней мантии, откуда она дегазировуется. Благоприятные термодинамические и структурные условия могут привести к ее возгонке и концентрации. На отделении малых количеств ртути при термической отгонке основан в частности химический анализ малых содержаний ртути (ниже кларка на I-I,5 порядка). С другой стороны, нельзя исключить того варианта, что более глубокие части верхней мантии обогащены ртутью, а доступные нашему изучению в значительной степени дегазиро-

ваны и обеднены. Известно, что данные о распределении элементов в метеоритах широко используются для суждения о составе глубоких частей нашей планеты. Судя по сводке *Reed* (1971) по 66 метеоритам и нашим данным по 57 метеоритам (Саукови др., 1972), средне-арифметическое содержание ртути в каменных метеоритах близко $6 \cdot 10^{-4}\%$, т.е. почти на два порядка выше, чем кларк земной коры (рис. 1). Причины столь повышенных содержаний ртути в каменных метеоритах недостаточно ясны, но возможно, что такие содержания ртути характеризуют распространенность ее в целом для мантии Земли. Если продолжить аналогию дальше, то надо отметить, что при высоком среднем содержании распределение ртути в глубоких частях Земли будет чрезвычайно неоднородным, подобно тому, как это наблюдается для каменных метеоритов. Следовательно, даже при повышенной средней концентрации ртути в веществе мантии, не все ее участки при других благоприятных обстоятельствах в равной степени будут выделять ртуть.

Другие гипотезы источника в рудных растворах — осадочная и осадочно-метаморфическая предполагают, что осадочный процесс приводит к дифференцированному распределению ртути, обогащая одни разновидности пород (по некоторым представлениям вплоть до промышленной концентрации) и обедняя другие породы. Метаморфогенная гипотеза полагает, что впоследствии при региональном метаморфизме ртуть высвобождается из обогащенных ею пород, а затем участвует в гидротермальном рудообразовании.

Для того, чтобы понять поведение ртути в осадочном и метаморфическом процессах, изучалось распределение ртути в современных морских и океанических осадках разных условий формирования и их аналогах ^{среди} осадочных и метаморфических пород. Соответственно были проанализированы современные осадки Черного, Каспийского и Охотского морей, Атлантического океана, осадочные породы Русской платформы (от D_2 до S_2), Восточно-Камчатского синклинория, метаморфические породы Курской магнитной

аномалии, Кривого Рога и т.д. Установлено, что в нормальном осадочном и вулканогенно-осадочном процессах значительной концентрации ртути вплоть до промышленной не происходит; неизвестно также достоверного образования киновари в условиях морского бассейна. Но эти данные не снимают вопроса о некотором первично-осадочном накоплении ртути в осадочных образованиях, которые в дальнейшем могли служить источником ртути в некоторых гидротермальных растворах. Такое накопление ртути отмечается в современных морских осадках, формирующиеся в условиях сероводородного заражения, типа черноморских. Они заметно обогащены ртутью по сравнению с осадками Каспийского моря, где таких условий не наблюдается; в осадках Черного моря содержание ртути почти на порядок выше, чем для Каспийского моря ($\sim 6 \cdot 10^{-5}$ и $7 \cdot 10^{-6}$). В осадках современных морей и океанов ртуть проявляет тесную связь с глинистой фракцией осадков, она очевидно либо сорбируется глинистыми частицами, либо соосаждается с сульфидами железа. Но уже при процессе раннего диагенеза еще в рыхлом осадке происходят процессы перераспределения ртути, отчетливо фиксируемые по колонкам осадков: связь ртути с глинистой фракцией утрачивается и наблюдается концентрация ее в диагенетических конкрециях гидрокислов марганца и барита. Более поздние процессы диагенеза и эпигенеза приводят к дальнейшему ее перераспределению. Эти процессы особенно существенно сказываются в осадках, обогащенных ртутью, типа черноморских, когда происходит значительное высвобождение ртути; образующиеся из такого типа осадков осадочные породы обедняются ртутью в несколько раз. В этом возможно заключается тот резерв ртути, который может переотлагаться и в некоторых случаях служить источником ртути в гидротермальных растворах, но как происходит его реализация пока не ясно.

Литофицированные осадочные породы (песчаные, гли-

нистые и карбонатные), в отличие от современных осадков, уже не различаются заметным образом по содержанию ртути. Для металлогенических построений важным является факт соответствия содержаний ртути в глинистых породах ее содержаниям в песчаных и карбонатных породах; это относится как к условиям нормально-осадочного, так и вулканогенно-осадочного литогенеза. Поэтому предположение, которое фигурирует в некоторых гипотезах осадочного происхождения ртути, — о роли глинистых пород как главных аккумуляторов ртути среди осадочных пород и соответственно как главных поставщиков ее в гидротермальные растворы при метаморфизме, не подтверждается.

Имеющиеся данные о поведении ртути при процессах прогрессивного метаморфизма (регионального и локального) не дают достаточных оснований предполагать значительную ее миграцию в этих процессах. Как для метаморфических пород, образовавшихся по породам различного исходного состава, так и для метаморфических пород одного первичного состава, но соответствующих по температуре различным ступеням метаморфизма, не установлено заметных различий в содержании ртути. Поэтому трудно предполагать образование значительных концентраций ртути при метаморфизме главных типов пород, таких, как глинистых, песчаных и карбонатных. Некоторое значение в отношении высвобождения ртути, по-видимому, может иметь метаморфизм продуктов кор выветривания, некоторых месторождений окисных марганцевых, железных руд и горючих сланцев, которые среди прочих осадочных пород выделяются повышенными содержаниями ртути. Обобщенные данные по содержанию ртути в осадках современных водоемов, осадочных и метаморфических пород приведены на рис. 2.

Нельзя исключить переотложение киновари из ранее образованных ртутных проявлений. К этому типу, может быть, частично относится современное минералообразование в термальных источниках Камчатки и Калифорнии. Но однозначно доказать существование такого переотложения рту-

ти, равно как и преемственность рудного процесса по отношению к более раннему, сформировавшему известные в районе ртутные рудопроявления, пока не представляется возможным; соответственно нельзя судить и о масштабах перетложения.

Подытожив все изложенное об источнике ртути в ртутных месторождениях можно сказать, что, по-видимому, он может быть полигенным в различных геологических условиях; но ведущее значение ювенильного источника ртути очевидно.

В отношении источника серы в ртутных месторождениях следует отметить следующее. Виноградов (Озерова и др., 1967), изучивший изотопный состав серы в рудах многих ртутных месторождений Советского Союза и некоторых зарубежных показал, что для ряда из них безусловно участие первично сульфатной серы морского генезиса в формировании ртутных руд, а сероводород, участвующий в рудообразовании, возникал за счет редукции сульфатов под воздействием органических веществ. К числу таких примеров можно отнести некоторые ртутные месторождения Якутии, Средней Азии, Южно-Китайской провинции и др. В этих случаях пути миграции ртути и серы были различны. Поэтому одна из наиболее стройных гипотез о переносе ртути в виде ее сульфидных комплексов из глубинных очагов далеко не универсальна. Требуются дальнейшие детальные исследования по изучению форм переноса ртути в различных природных условиях. В этой связи хотелось бы обратить внимание на важность переноса ртути в газовой фазе.

Представление о возможности существования ртутьсодержащей газовой атмосферы над гидротермальным рудным раствором было обосновано Сауковым (1946), а наличие широких первичных ореолов рассеяния ртути вокруг сульфидных месторождений - блестящее тому подтверждение.

Впоследствии нами было установлено реальное существование ртутьсодержащей атмосферы. Было показано, что в конденсатах пара из парогазовых струй и термальных вод содержание ртути соизмеримо с ее содержанием

в водных растворах. Кроме того, заметный перенос осуществляется в собственно газовой фазе. Обогащение газовой фазы ртутью наблюдается на действующих вулканах и гидротермальных системах Курило-Камчатской вулканической области, и особенно на тех из них, где происходит современное отложение ртутно-сурьмяно-мышьяковой минерализации (на вулкане Менделеева на о-ве Кунашир, в кальдере Узон, в Апапельских и Наличевских источниках на Камчатке). Содержание ртути в газовой фазе может быть на три порядка выше, чем в атмосферном воздухе и достигает на выходе Апапельских источников $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ г/м}^3$.

О возможности переноса ртути в парогазовой форме свидетельствуют и минералогические наблюдения в районах современного ртутного рудообразования. К числу таких наблюдений относятся данные *White* (1967), *White and Roberson* (1962) на месторождениях Сальфер-Банк, Стимбоот Спрингс и др. На вулкане Менделеева, нами также установлен ряд таких фактов: совместное отложение киновари с эксгалационной серой на выходе fumarol, обогащение ртутью эксгалационной серы, которая образуется здесь за счет окисления сероводорода из газовой фазы, образование кристалликов киновари в пустотках и порах пород на площади современных сульфатных полей, где работают парогазовые струи и т.д.

Это подтверждено также экспериментально в опытах по выращиванию киновари из гидротермального раствора и сопровождающей его парогазовой фазы; состав газа в условиях опыта был близок наблюдаемому на вулкане Менделеева. Морфология и размер кристалликов киновари, образовавшихся в опыте из газовой фазы, аналогичны некоторым наблюдавшимся на этом вулкане (рис. 3).

Все эти данные, на наш взгляд, убедительно свидетельствуют о заметной миграции ртути в парогазовой фазе и о возможности образования ртутной минерализации из этой фазы. Большое значение газовой форме пе-

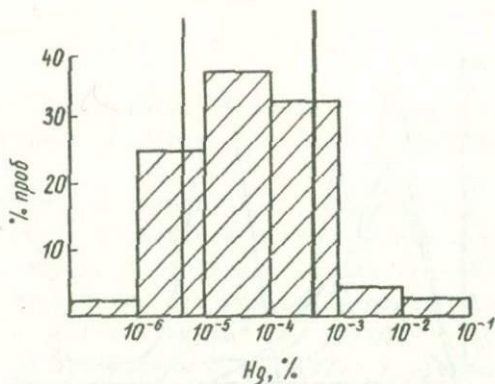


Рис. 1. Гистограмма содержаний ртути в каменных метеоритах
 — — — среднееарифметическое содержание ртути в каменных метеоритах.
 — — — кларк ртути для земной коры.

переноса придавали Краускопф (1966), Федорчук (1964), White (1967) и др. Можно полагать, что ртутьсодержащие газы не только сопровождают рудные растворы, но иногда являются самостоятельной формой переноса ртути. По-видимому, именно в такой форме происходит миграция ртути из глубин Земли.

В заключение хотелось бы отметить, что изучение геохимии ртути важно не только для понимания генезиса собственно ртутных месторождений, но и сульфидных месторождений, поскольку ртуть является постоянным сопутствующим элементом и чутким индикатором различных типов гидротермальных сульфидных месторождений.

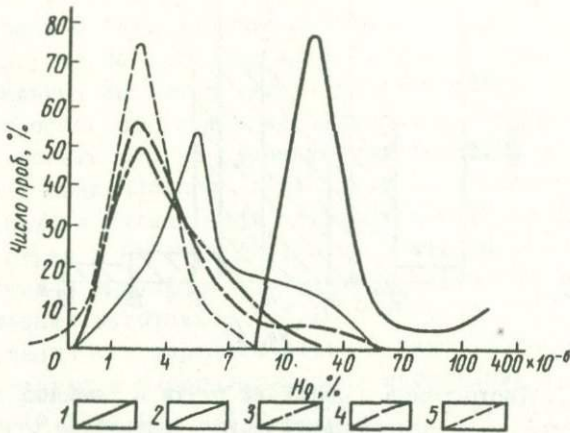


Рис. 2. Сводный график распределения ртути в осадках современных морей, в осадочных и метаморфических породах. Современные морские осадки: 1 - Черного моря, 2 - Каспийского моря. Осадочные породы (Русская платформа). 3. Метаморфические породы: 4 - Курской магнитной аномалии и Кривого Рога, 5 - Иртышской зоны смятия.

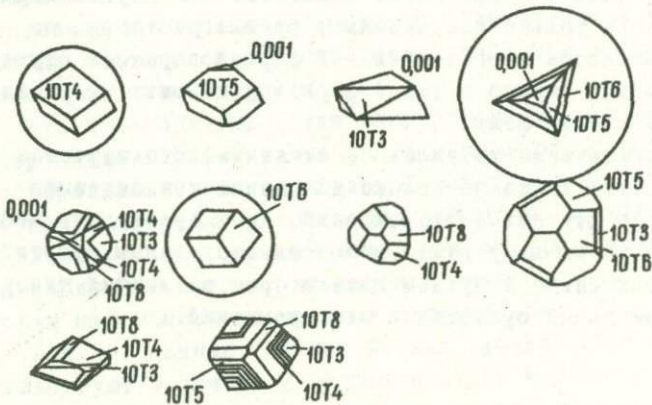


Рис. 3. Кристаллы киновари из фумарольного поля вулкана Менделеева. В кружок обведены кристаллы, выращенные в условиях эксперимента из газовой фазы гидротермального раствора.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Айдиньян Н.Х., 1960. Определение малых количеств ртути в природных объектах. Тр. ИГЕМ АН СССР, вып. 46, 98-107.

Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А., Головня С.В., 1970. О поведении ртути в процессе регионального метаморфизма осадочных пород. В сборнике "Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе", отв. ред. К.М.Феодотьев. Изд-во "Наука", М. 70-80.

Головня С.В., Зленко Б.Ф., 1970. К вопросу о поведении ртути в процессе локального динамотермального метаморфизма. В сборнике "Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе", отв. ред. К.М.Феодотьев. Изд-во "Наука", М., 81-87.

Горшков Г.С., 1967. Вулканизм Курильской островной дуги. Изд-во "Наука", М., 272 стр.

Краускопф К., 1966. Возможная роль летучих соединений металлов в генезисе руд. В сборнике "Проблемы эндогенных месторождений", вып. 3, под ред. В.И.Смирнова. Изд-во "Мир", М., 315-350.

Кузнецов В.А., Оболенский А.А., 1970. Вопросы генезиса ртутных месторождений и проблема источников рудного вещества. Геол. и геофиз. 4, 44-54.

Кузнецов Ю.А., 1964. Главные типы магматических формаций. Изд-во "Недра", М., 375 стр.

Мархинин Е.К., 1967. Роль вулканизма в формировании земной коры. Изд-во "Наука", М., 242 стр.

Озерова Н.А., Айдиньян Н.Х., 1966. Ртуть в осадочном процессе. В сборнике "Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов", отв. ред. К.М.Феодотьев. Изд-во "Наука", М, 211-236.

Озерова Н.А., Айдиньян Н.Х., Виноградов В.И., 1967. Изотопный состав серы ртутных месторождений. В сборнике "Изотопы серы и вопросы рудообразования", отв. ред. Ф.В.Чухров. Изд-во "Наука", М, 84-105.

Озерова Н.А., Унанова О.Г., 1965. О распределении ртути в лавах действующих вулканов Камчатки и Курильских островов. Геол.руди.местор., 7, № 1, 58-74.

Поярков В.Э., 1966. О некоторых общих закономерностях распространения ртути. Вестн. АН Каз. ССР, № 2, 13-23.

Сауков А.А., 1946. Геохимия ртути. Труды ИГН АН СССР, вып. 74.

Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А., 1972. Очерки геохимии ртути. Изд-во "Наука", М., 335 стр.

Смирнов В.И., 1947. Геология ртутных месторождений Средней Азии. Госгеолтехиздат, М., 80 стр.

Сургай В.Т., 1966. Некоторые особенности региональной геохимии и металлогении Тянь-Шаня. В сборнике "Особенности региональной металлогении и геохимии Тянь-Шаня", глав.ред. М.М.Адышев. Изд-во "Илим", 3-38.

Федорчук В.П., 1969. Методика поисков и разведки скрытого ртутно-сурьмяного оруднения. Изд-во "Недра", М., 286 стр.

Reed G.W., 1971. Mercury (80). In: B.Mason (Editor). Hand book of Elemental Abundances in Meteorites. Gordon and Breach, London, 487-491

Reed G.W., Jovanovic J.S., Fuchs L.H., 1970. Trace elements and accessory minerals in lunar samples.- Science, 167, № 3918, 501-503

White D.E., 1967. Mercury and base-metal deposits with associated thermal and mineral waters. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York, 575-626

White D.E., Roberson C.E., 1962. Sulfur Bank, California a Mayor Hot-Spring Quicksilver Deposit. Petrologic Studies. Geol. Soc. Amer., a volume to honor A.F.Buddington, 397-426

СОСТАВ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В
САМОРОДНОМ ЗОЛОТЕ

Н.В.ПЕТРОВСКАЯ, М.М.ЭЛИНСОН, Л.А.НИКОЛАЕВА

Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии АН СССР; Горно-разведочный
институт цветных и благородных металлов, Москва, СССР

Включение газов в самородном золоте длительное время не замечались исследователями из-за отсутствия легко распознаваемых их признаков. В начале пятидесятых годов они были обнаружены Л.А.Николаевой (1954), обратившей внимание на мелкие вздутия на ровной поверхности окатанных золотинок из россыпей Ленского района. Вскрытие вздутий показало наличие под ними вакуолей, содержащих газ. Включения последнего рассматривались как реликты минералообразующей среды, однако на первом этапе исследований, когда не были изучены особенности распределения вакуолей, их формы и состав заключенных в них газов, основания для вывода были недостаточными. Оставались неясными причины, определившие отсутствие среди включений в золото сколько-нибудь значительных количеств жидкой фазы, играющей существенную роль в выполнении вакуолей в золотоносном кварце. Выяснению этих вопросов были посвящены исследования авторов.

Полученные данные позволяют считать, что газовые включения в самородном золоте представляют собой весьма распространенное явление. Они встречаются как в россыпном, так и в рудном золоте, отложенном в различных условиях на неодинаковых глубинах. Их признаки наблюдались в образцах золота из рудных провинций Енисейского края, Урала, Восточных районов СССР. Наиболее детально они изучены при исследовании золота Ленского района.

Внешние признаки наличия газовых включений - мелкие полусферические бугорки (рис. I, а) - сопровождают только крупные вакуоли, расположенные близко от поверхности частиц золота; в центральных частях последних находятся не связанные с вздутиями полости включений, от весьма мелких до крупных.

507

Бугорки замечались на окатанной поверхности каждой десятой-пятнадцатой осматриваемой золотины из россыпей Центрального Ленского района. Размеры их различны: от 0,1 мм до 1,5 мм в поперечнике и не зависят от величины золотины. Встречались крупные вздутия, занимавшие до 1/5 плоской поверхности мелких золотинок, и самородки, имеющие на своей поверхности лишь очень мелкие бугорки.

Количество бугорков варьирует на разных золотилах от 1-2 до 7-10. При нагревании до 100-200°C оно увеличивается в два-три раза, что является следствием расширения глубже расположенных полостей. Дальнейшее нагревание вызывает вскрытие наиболее близких к поверхности вакуолей и удаление из них газов.

Возникновение вздутий в природных условиях доказывается тем, что их поверхность несет следы более сильного истирания в россыпях по сравнению с соседними участками; наблюдались вскрытие полости, края которых приклепаны, окатаны. Иногда их покрывает корочка "нового" золота, переотложенного в условиях россыпей.

Формы полостей, судя по результатам изучения золота Ленского района, в большинстве случаев не соответствуют очертаниям бугорков, непосредственно над ними расположенных; бугорки, как правило, полусферические, тогда как пустоты под ними преимущественно неправильной, угловатой, целевидной или амебообразной формы (рис. I б).

Дно полостей во многих случаях коническое, сужающееся к центральным частям золотины. Скульптура стенок тонкоступенчатая, паркетовидная или мелкоямчатая. Такие скульптуры наблюдались не только при изучении золота из Ленского района, но и при исследовании форм вакуолей в кристаллах золота из рудопроявлений Нижнего Приамурья, Забайкалья, Урала. В отдельных случаях полости газовых включений имели формы мельчайших (сотые доли мм, до первых микрон) отрицательных кристаллов.

Особенности расположения вакуолей были изучены при помощи методов минераграфии. В Ленском золоте угловатые и целевидные включения располагаются преимущественно по границам зерен, а

мелкие, близкие к изометричным и округлым – нередко в телах кристаллических зерен золота; местами включения окружены узкими зонами перекристаллизованного золота (рис. I в).

Полигональные и округлые полости в образцах золота из Нижнего Приамурья в ряде случаев оказались сосредоточенными по зонам роста кристаллов золота (Петровская и др., 1971).

Состав газов, включенных в золото, мог быть определен лишь при условии разработки специальных методов извлечения газовой составляющей. Метод дробления в шаровой мельнице не приводил к высвобождению газов из пластического самородного металла. При плавлении золота газовые компоненты из него извлекались, но были опасения, что их состав не соответствовал первоначальному, в связи с взаимодействием при высоких температурах химически активных газов и загрязнением продуктами диссоциации минеральных включений в золоте; только инертные газы остаются неизменными.

В лаборатории геохимии газов ИГЕМ АН СССР был сконструирован герметический дегазатор (рис. 2); включения, положение которых фиксировалось по бугоркам на поверхности золота, вскрывались при помощи острого лезвия из нержавеющей стали, движущегося благодаря специальному винтовому устройству, без нарушения герметичности прибора (Элинсон, Александрова, 1971). Извлекаемые газы, вместе с газомносителем, по трубкам поступали к хроматографическому газоанализатору или к конденсационному поглотительному прибору. На первом – определялись CO_2 , H_2 , CH_4 , CO , с чувствительностью до $0,5 \text{ мм}^3$, на втором – CO_2 , SO_2 , H_2S с чувствительностью $0,2-0,3 \text{ мм}^3$.

Анализ шести наиболее типичных образцов золота из Ленского района (табл. I) показали, что господствующим компонентом исследуемых включений является углекислый газ. Другие компоненты отсутствуют или содержатся в количествах, ниже пределов чувствительности метода.

М.Г. Гуревичем по нашей просьбе был выполнен анализ газов, извлеченных при нагревании самородного золота из Ленского района до температуры его плавления ($1080-1200^\circ C$). Кроме количественно

преобладающей углекислоты обнаружены азот в количестве около 11% от общего объема газов и метан; последний, возможно, как продукт реакции углекислого газа и водорода (водород нередко отмечается при анализах газов, включенных в золотиносный кварц того же района). По составу, в основном — по преобладанию углекислоты, газовые включения в золоте и в золотиносном кварце в общем близки друг к другу. Анализы образцов такого кварца из Ленского района (проведенные в лаборатории ИГЕМ) показали наличие в нем CO_2 (64,4 - 90%), H_2 (4,75-21,1%), N_2 (6,75-16,2%).

Анализы газов, содержащихся в золоте из других рудных провинций, еще не проводились. При мелких размерах вакуолей извлечение из них газов еще более затруднительно, чем в случае золота из Ленского района. Можно допустить, что сходство состава газов, содержащихся в самородном золоте и в ассоциирующемся с ним жильном кварце, является общей чертой золоторудных месторождений. Из этого следует вывод, что углекислый газ, преобладающий среди газовых составляющих в золотиносном кварце, является господствующим компонентом и газов капсулированных в самородном золоте.

Генезис газовых включений в золоте на основании упомянутых выше данных, представляется связанным с условиями гипогенного отложения этого минерала. Доказательствами служит расположение мелких полостей включений по зонам роста кристаллов золота и в межзерновых участках. Средой минералообразования, согласно общепризнанным представлениям, служили водные растворы. Отсутствие существенных количеств реликтов водной фазы в минерале наводит на мысль, что причиной этой замечательной особенности являлась гидрофобность поверхностей кристаллизующихся частиц золота и избирательное накопление на них газов (адгезия).

Высокая степень гидрофобности золота (большой угол смачиваемости) доказана результатами многих исследований, проводившихся в связи с решением технологических задач (Плаксин, 1958; Глембоцкий и др., 1961).

В пользу предположения об избирательном накоплении газов на поверхности кристаллизующегося самородного золота говорят

следующие данные. Минералотермометрические исследования последнего десятилетия показали, что во многих случаях неоднородность газовой-жидких включений в минералах обусловлена явлениями вскипания растворов с обособлениями газов, в основном — углекислого (Лазько и др., 1968). В этих условиях прилипание пузырьков газа к поверхности растущих кристаллов и зерен минералов является весьма вероятным, а может быть и неизбежным явлением. Следы его наблюдались в частности в текстурах минеральных агрегатов, отложенных из минерализованных углекислых термальных источников курорта Бад-Наугейм (Кульн, 1953). Роль подобных процессов, как кажется, недостаточно учитывается при интерпретации данных фазового состава включений в минералах как реликтов минералообразующей среды (в частности, при обосновании выводов о пневматолитовом характере процессов формирования руд).

Учитывая свойство флотуемости самородного золота (используемое при обогащении руд) легко представить себе прочное прилипание пузырьков углекислого газа, выделявшихся из растворов, к поверхности частиц характеризуемого минерала. Для проверки этого предположения мы провели следующий простой эксперимент. В слабощелочный раствор (при pH 7,8–8,0) гидрокарбонатного состава, газированный углекислотой, были помещены частицы россыпного и рудного золота, а также свежие осколки кварца, сульфидов и обломки сульфидно-кварцевого состава с видимым золотом. Препараты в плоских ванночках помещались под бинокулярную лупу, что позволяло наблюдать поведение даже относительно мелких пузырьков выделяющегося газа. Подсчитывая их количество на поверхности зерен разных минералов, можно было легко заметить, что пузырьки избирательно сегрегируются на частицах золота, где в 3–10 раз более многочисленны, чем на других минералах. Относительно бедные пузырьками были лишь окатанные золотины из россыпей и покрытые бурными окисными пленками частицы золота из окисленных руд. Наиболее густо усеяны пузырьками свежие поверхности выделений рудного золота, только что освобожденные при раскалывании образцов.

Размеры пузырьков были различными, от сотых долей миллиметра до I мм. Расположение их на золотинах неравномерное, чаще - вдоль ложбин, отмечающих собой границы зерен в агрегатах золота.

Частицы рудного золота не только концентрировали, но и прочно удерживали на своей поверхности пузырьки углекислого газа. Сколы жильного кварца полностью освобождались от них в течение первых 15-30 минут. Почти то же происходило и с сульфидами. Вместе с тем на золотинах пузырьки сохранялись несколько суток, практически до прекращения опытов, повторявшихся неоднократно.

В гидротермальных условиях пузырьки углекислого газа, по-видимому, появлялись на золоте в определенные моменты и консервировались при продолжающейся кристаллизации минерала.

Периодическое вскипание растворов могло вызываться перепадами давления в резко расширявшихся трещинных полостях, в которых развивались процессы минералообразования. Внутреннее давление в заполненных газом вакуолях, по-видимому, отвечает именно этим условиям локального падения давления в период отложения золота в данной трещинной полости и не позволяет судить об общих термодинамических параметрах процесса рудообразования.

Известны попытки определить величину давления по соотношению объемов вакуолей - первоначальных и увеличенных за счет надутый на поверхности золотин (Бабкин, Куклин, 1966). Расчеты, приведшие исследователей к выводу о весьма значительном давлении в период отложения золота, основывались на допущении сферической формы вакуолей, что как показано выше, не отвечает действительности. Вычисляя соотношение объемов отдельных полостей включений и количеств извлеченного из них газа, авторы настоящего сообщения (Ленского района в рудах) получили данные, согласно которым золото Ленского района в рудах, образованных на относительно больших глубинах, кристаллизовалось в условиях не столь высоких давлений (порядка десятков атмосфер).

Проведенные исследования позволяют заключить, что выделение самородного золота из растворов существенным образом

стимулировалось локальными перепадами давления и меняющимися процессами дегазации растворов, т.е. тесно связано с режимом углекислоты.

Крупные газовые включения, расположенные между зернами золота, встречены лишь в областях развития древних метаморфизованных золоторудных месторождений. Это позволяет предположить, что в процессе метаморфизма руд могло происходить перераспределение газовых включений в золоте и, возможно, их укрупнение. Некоторым подтверждением служат наблюдения над изменениями форм и укрупнением размеров газовых включений при нагревании золота до 600-1000°С, а также тот факт, что в золотинах, несущих следы механических деформаций, полости газовых включений приобретают членистую форму, вытягиваясь вдоль границ зерен. При подтверждении высказанных предположений на более широких материалах отмеченные признаки могут использоваться как показатели метаморфизма золотых руд.

Приведенные данные показывают, что исследования газовых включений позволяют получить новую информацию о генезисе самородного золота.

Таблица I

Состав газовых включений в самородном золоте из
Ленского района

№ обр.	Полости (мл)	Аналитический прибор	Состав газов (мл)			
			CO ₂	H ₂ S	CH ₄	N ₂
<u>А. Извлечение без нагрева</u>						
I	0,008	Хроматограф. газоанализатор	0,02	0,0	0,0	не опред.
2	0,032	- " -	0,07	0,0	0,0	- " -
3	0,004	Конденсацион. поглотительный прибор	0,012	-	-	- " -
4.	-	- " -	0,011	-	-	- " -
5.	0,006	Хроматограф. газоанализатор	сл.	сл.	сл.	- " -
<u>В. Извлечение с нагревом до 1080-1200°C в течение двух часов (содержание в %% по объему)</u>						
6	Валовый состав	Прибор для полу-микрогазового анализа	79,8	0,0	8,7	11,5

Примечание: H₂S, SO₂ и CO в исследуемых пробах не было обнаружено.

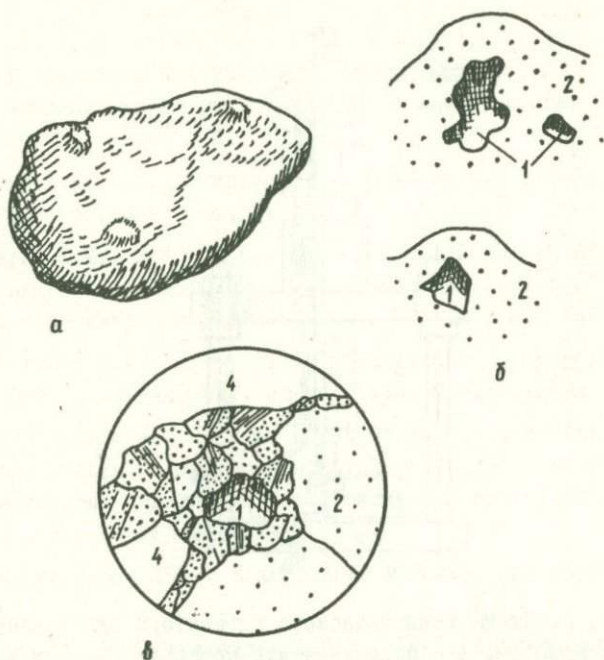


Рис. I. Газовые включения в самородном золоте из Ленского района: а) вздутия на поверхности окатанной золотины над открытыми полостями газовых включений (общий вид), увел.75. б) формы полостей газовых включений (1): округлые; амёбовидные и угловатые. Срезы краевых частей золотин (2) в местах вздутий; увел.20.

в) полости включений (1) среди крупнозернистого золота (2) окружены зонами перекристаллизованного мелкозернистого золота (3); 4 - цемент монтированного полированного шлифа; золото протравлено царской водкой. Увел. 160.

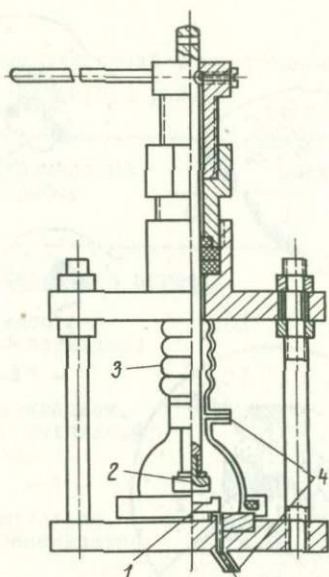


Рис. 2. Схема герметического дегазатора для извлечения газов из золотин. 1 - подставка для образца; 2 - нож для разрезания образца (вскрытия включений); 3 - сильфон; 4 - газовые трубки.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Бабкин Н.В., Куклин А.А., 1966. К вопросу о газовых пузырьках в россыпном золоте. В кн. "Генетические особенности и общие закономерности развития золотой минерализации Дальнего Востока". "Наука", М., 196-200.

Глембоцкий В.А., Классен В.И., Плаксин И.Н., 1971. Флотация. Госгортехиздат. М., 84-89.

Лазько Е.М., Ляхов Ю.В., Пизнюр А.В., 1968. Газовые растворы и их роль в эндогенном минералообразовании. В сб. Минералогич. термометрия и барометрия. I. "Наука", М., 46-56.

Николаева Л.А., 1954. Газовые включения в самородном золоте. Зап. Всесоюзн. мин. об-ва, ч.83, № 3, 401-402.

Петровская Н.В., Новиков В.М., Фомин П.С., Евстигнеева Т.Л. 1971. Особенности самородного золота, как показатели генезиса близповерхностных третичных месторождений Нижнего Приамурья. Геология рудн. месторождений I, 17-27.

Плаксин И.Н., 1958. Благородные металлы. Metallургиздат. М., I-480.

Элинсон М.М., Александрова Э.С., 1971. Исследование состава газов во включениях в малых образцах минералов и горных пород с применением газовой хроматографии. Тр. ВНИИСИМС, XIV, 84-86.

Kuhn W., 1953. Die Bildung von "Blasenschalen" in der Band-Nauheimer Sprudelsole. Natur. und Volk., 83, N 12, 427-432

О ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ПЕРВИЧНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ОРЕОЛОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

С.В.ГРИГОРЯН

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов
Москва, СССР

Проведенными в Советском Союзе исследованиями последних лет установлено, что гидротермальные месторождения всегда сопровождаются первичными геохимическими ореолами широкого круга химических элементов. Ореолы ряда элементов обладают значительными размерами и благодаря этому являются эффективными индикаторами рудных тел и месторождений, особенно слепых.

Одной из наиболее характерных особенностей первичных ореолов является их вертикальная зональность, которая в ореолах вокруг крутопадающих рудных тел выражается в закономерном изменении с глубиной параметров ореолов (ширины ореолов концентрации элементов в них и др.).

Вертикальная зональность первичных ореолов полиметаллических месторождений, например, выражается в развитии интенсивных ореолов бария выше рудных тел. В противоположность этому ореолы меди и особенно висмута обладают максимальными размерами и контрастностью на уровне корневых частей рудных тел и ниже (свинец и цинк наиболее характерны для средних частей разреза (рис. 1)).

Для рассмотренного примера может быть составлен следующий ряд элементов-индикаторов: $Ba - Pb - Zn - Cu - Bi$, где слева направо происходит смена элементов-индикаторов надрудных сечений (барий) элементами, более характерными для нижних частей ореолов (медь, висмут).

Следует отметить, что обычно вертикальная зональность ореолов это не резкая смена в пространстве ореола одного элемента другим, а только преимущественное накопление каждого из элементов на том или ином уровне околорудного про-

странства. В подобных случаях выявление вертикальной зональности и составление на этой основе рядов элементов-индикаторов зональности требует применения специальных расчетов. Для этой цели мы предлагаем пользоваться показателем зональности элементов-индикаторов, который представляет собой отношение продуктивности ореола одного элемента к сумме продуктивностей ореолов всех элементов-индикаторов данного типа оруденения. При этих подсчетах производится нормирование продуктивностей ореолов следующим образом: максимальные значения продуктивностей ореолов по исследуемому разрезу выражаются в единичных порядках и в соответствии с этим уточняются остальные.

С помощью специальной программы, составленной для ЭВМ-Урал 14 (авторы программы Э.Н.Поздняков, В.З.Туманян), были рассчитаны величины показателя зональности по многочисленным разрезам и составлены ряды элементов-индикаторов вертикальной зональности для различных по составу и условиям формирования гидротермальных месторождений. Эти ряды приведены в таблице I.

Прежде чем перейти к подробному рассмотрению этих рядов, отметим, что различие в наборе элементов отдельных месторождений не всегда указывает на отсутствие ореолов тех или иных элементов. В ряде случаев это вызвано тем, что по разным причинам пробы некоторых месторождений анализировались на сравнительно узкий круг элементов и из-за плохой сохранности проб их повторный анализ не производился.

Приведенные в табл. I данные выявляют поразительное сходство в рядах зональности ореолов не только однотипных, но и совершенно различных по составу и условиям формирования месторождений. Это позволяет составить следующий единый ряд основных элементов-индикаторов зональности первичных ореолов исследованных месторождений:

$Ba - Sb - As - Hg - Ag - Pb - Zn - Au - Cu - Bi - Ni - Co -$
 (93) (100) (87) (100) (80) (84) (87) (84) (86) (72) (50) (55)

Таблица I
Ряды зональности

Месторождения		Ряды зональности
Вольфрам, молибденовые в скарнах	Шурале	Ag, Pb, Zn, Mo, W, Ni, Co
Висмутное в скарнах	Чокадамбулак	As, Pb, Ag, Zn (Co, Cu, Bi) ^{x)} Ni
Полиметаллические в скарнах	Акташ	As, Sb, Ag, Pb (Zn, Cu) Bi, Co, Sn, Mo
	Курусай	Ba (As, Sb), Pb, Zn, Cu, Bi, Co (Mo, W) Sn
	Алтынтопкан	Sb (Ag, Pb) (Sn ^z , Zn) Cu, Bi, Ni (Co, Mo, Sn ^z , W, Be)
	Гарпенберг	Sb, Ag, Pb, Zn, Cu, Sn, Bi (Ni, Mo, Co) W
Золоторудные	Кочбулак	(Sb, As, Ag, Pb) ^{x)} Zn, Au, Mo, Cu, Bi (Co, Ni, As ^z , W, Be)
	Школьное	Sb, As, Ag, Pb, Zn, Au, Cu, Mo, Sn, Bi, Be, W, Co
	Бургунда	Ba, Sb, As, Ag, Pb, (Zn, Cu) Au, Mo, (Su, Bi, W)
Медно-порфировое	Алмалык	Ba, As, Sb (Ag, Pb, Zn) Au, Bi (Cu, Mo) (Sn, Co, W, Be)
Медное	Кафан	Ba, As, Pb, Zn, (Ag, Sn) Cu, Bi, Co, Ni
Полиметаллические	В.Канимансур	Ba, As, Ag, Pb, Zn, Cu, Bi, Co, Sn, As ^z , W
	Архон	Ag, Pb, Zn, Cu, Co ^{xx)}
Урановое		Ag, Pb, Zn, Cu, Mo, U ^{xx)}
Стратиформные свинцово-цинковые	Сумсар	Ba, As, Cu, Ag, Pb, Zn, Co, Ni, Be
Сурьмяно-ртутные	Терексай	As, Sb, Hg, Cu, Ag, Pb, Zn, Be, Co, Ni
	Каракамар	As, Sb, Hg, Ag, Sn, Pb, Zn, Cu, Mo, (W, Co, Ni)
Ртутные	Сымал	Ba, Hg, Ag, Pb, Zn, Cu, (Co, Ni, Sn), Mo
	Кончоч	Sb, As, Hg, Ag, Pb, Zn, Cu, (Mo, Bi) (Co, Ni, W, Sn)
	Сахалинское	As, Hg, Sb, Pb, Zn, Cu, (Co, Ni)
	Агятаг	As, Hg, (Ag, Pb, Sn, Zn) Cu, Co, Ni (Be, Mo, W)

x) в скобки заключены элементы, взаимоотношения которых в ряду зональности не удалось выяснить

xx) приведены только основные элементы-индикаторы оруденения. Из-за отсутствия проб анализ на более широкий круг элементов не производился.

-Mo - U - Sn - Be - W
(48) (100) (66) (60) (72).

Как следует из табл. I, ряды зональности не являются абсолютно идентичными и для отдельных элементов наблюдаются определенные отклонения, поэтому для каждого из элементов была рассчитана вероятность его нахождения в соответствующей ячейке ряда (вероятности в % указаны в квадратных скобках). Вероятности рассчитаны на основе использования частных рядов зональности, составленных в результате изучения первичных ореолов 37 месторождений.

Как видно, некоторые элементы обладают сравнительно низкой вероятностью, обусловленной их перемещением в рядах зональности отдельных месторождений. Однако подобные перемещения не существенны: в большинстве случаев на одну и крайне редко на две и более ячейки. Низкой вероятностью в основном обладают элементы-примеси, образующие на большинстве исследованных месторождений незначительные по размерам и в особенности по интенсивности ореолы (никель, кобальт, молибден и др.). Это позволяет считать, что низкая вероятность в определенной степени является следствием влияния таких помех, как флуктуация фоновых содержаний этих элементов и их перераспределение, относительно невысокая точность анализа и др., поскольку слабоконтрастные ореолы более чувствительны к влиянию этих помех.

Обращает на себя внимание "необычное" расположение меди в рядах зональности ореолов месторождения Сумсар и Терексай. На этих месторождениях, в отличие от остальных, ореол меди занимает более высокие уровни - выше свинца и серебра (табл. I). Исследования показывают, что в рудах и ореолах этих месторождений медь в основном содержится в блеклых рудах. Там, где медь представлена халькопиритом, в ряду зональности она располагается значительно правее (после цинка, табл. I). Минеральная зональность нами установлена также для мышьяка и олова. На полиметаллических месторождениях мышьяка, содержащие блеклые руды преимущественно концентрируются в верхних частях ореолов, тогда как арсенопирит более характерен для глубоких частей ореолов. В ореолах некоторых месторождений с глубиной наблюдается смена станнина касситеритом.

Таким образом с учетом отмеченной минеральной зональности единый ряд зональности элементов-индикаторов примет следующий вид: $Va - (Sb As^I Hg) - Cu^I - Cd - Ag - Pb - Zn - Sn^I - Au - Cu^2 - Bi - Ni - Co - Mo - U - Sn^X - As^2 - Be - W$.

Мы уверены, что рассмотренными выше примерами не исчерпываются случаи дифференциации элементов в пространстве по формам их нахождения. Безусловно, дальнейшие исследования позволят выявить новые особенности минеральной зональности и на этой основе уточнить и расширить обобщенный ряд зональности элементов. В связи с этим очевидна актуальность проведения целенаправленных исследований по изучению форм нахождения элементов в ореолах и особенностей их пространственного распределения. Однако, как показывает наш опыт, успешное развитие подобных работ требует разработки новых и усовершенствование существующих методов изучения вещественного состава ореолов, характеризующихся низкими (субкларковыми) содержаниями тонкодиспергированных минералов. В этом направлении наряду с минералогическими методами представляется весьма перспективным применение различных методов фазового (рационального) анализа проб.

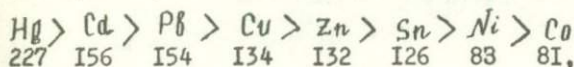
Рассмотренный выше единый ряд элементов-индикаторов вертикальной зональности имеет большое практическое значение, поскольку с его помощью удастся определить уровень эрозийного среза геохимических аномалий.

Выяснение причин существования единообразной зональности ореолов исследованных месторождений представляет собой чрезвычайно трудную задачу, затрагивающую теорию эндогенного рудообразования в целом, многие вопросы которой в настоящее время являются далеко не решенными. Такое положение усугубляется еще и отсутствием специальных исследований по экспериментальному моделированию формирования первичных ореолов широкого круга химических элементов. В связи с этим в настоящей работе мы в состоянии высказать только некоторые соображения о возможных причинах зональности ореолов, требующие в дальнейшем существенных уточнений.

Зональность ореолов - зональность отложения, обусловленная изменениями внутреннего равновесия рудообразующего раство-

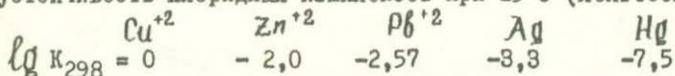
ра (Овчинников и Григорян, 1970).

Наблюдается соответствие между приведенными выше обобщенным рядом зональности элементов и устойчивостью в растворе их распространенных комплексов (Овчинников и Григорян, 1970). Так, относительная термодинамическая устойчивость однотипных сульфидных комплексов различных металлов, рассчитанная Барисом (1962) и выраженная в условных единицах такова:



227 156 154 134 132 126 83 81,

а устойчивость хлоридных комплексов при 25°C (Хелгесон, 1967):



Зависимость между рядом зональности элементов и устойчивостью их комплексов в растворе дает возможность предполагать о близких физико-химических условиях формирования исследованных месторождений, об образовании комплексов с одним или немногими лигандами.

Единая вертикальная зональность первичных ореолов в определенной степени освещает и роль стадийности в формировании гидротермальных месторождений. Все исследованные нами месторождения без исключения являются многостадийными. С разными стадиями могут связываться и связываются различные элементы-индикаторы, но тем не менее для их ореолов устанавливается единая вертикальная зональность. Это позволяет считать, что по-видимому, отсутствует существенный разрыв во времени проявления отдельных стадий и что смена выделяемых стадий минерализаций является результатом скорее пространственной, нежели временной дифференциации единого рудообразующего раствора, поступающего непрерывно. Наблюдавшиеся же взаимные пересечения продуктов различных стадий скорее обусловлены внутрирудными подвижками, происходящими в различных частях околорудного пространства.

Следует отметить, что в ряде случаев рассмотренная выше вертикальная зональность ореолов нарушается вследствие совмещения в пространстве проявлений различных по составу и усло-

виям формирования рудных формаций. Образовавшиеся в результате подобного наложения сложные ореолы можно назвать "полиформационными" (Григорян, Федотова и др., 1969).

В заключение еще раз укажем на необходимость постановки специальных исследований, включая и экспериментальные, с целью создания научно-обоснованной теории формирования первичных геохимических ореолов - эффективных поисковых признаков глубокозалегающих рудных тел и месторождений.

58-2

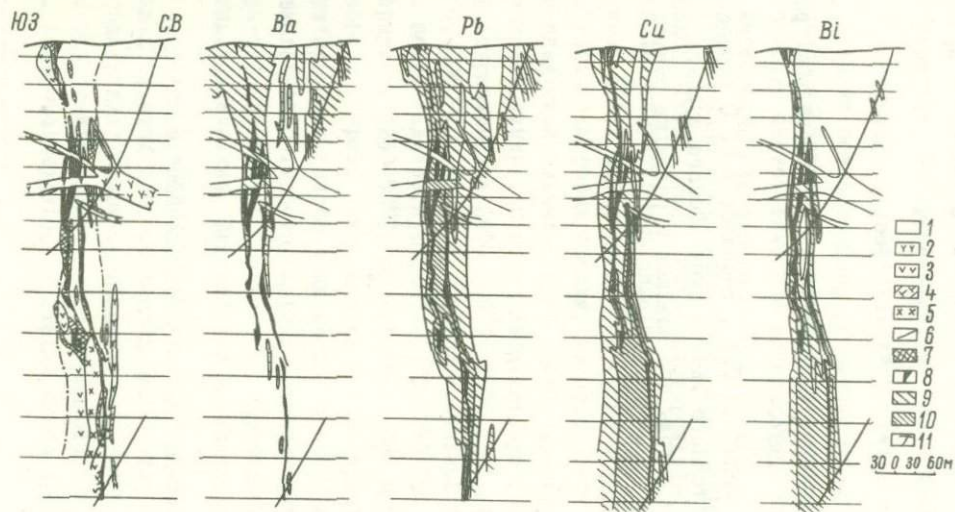


Рис. Первичные ореолы вокруг рудного тела № 7 месторождения Курусай I

I - мраморизованные известняки; 2 - сиенит-порфиры; 3 - кварцевые порфиры; 4 - авгитовые порфиры; 5 - роговообманковые диориты; 6 - тектонические нарушения; 7 - гранат-пироксеновые скарны; 8 - полиметаллические рудные тела; 9 - содержание элементов (в %): барий 0,01-0,1; свинец 0,01-0,1; медь 0,003-0,02; висмут 0,0001-0,001; 10 - барий 0,1-0,6; Свинец 0,1-1,0; медь 0,02-0,3; висмут 0,001-0,03; II - опробованные сечения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Овчинников Л.Н., Григорян С.В. "Закономерности состава и строения первичных геохимических ореолов сульфидных месторождений". Труды II сессии Междуведомственного Совета по проблеме "Научные основы геохимических методов поисков". Иркутск, 1970.

Barnes H.Z. Mechanism of Mineral Zoning. Econ.Geol. 1962, v. 57, N 1

Хелгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. Москва, "Мир", 1967.

Григорян С.В., Федотова Г.Э., Беспалов Н.И. О перспективах рудоносности Восточного Фланга Курусайского рудного поля. В сб. "Геохимические методы при поисках и разведке рудных месторождений, вып. I, изд. ИМГРЭ, 1969.

ПРОЦЕССЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ
НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Е.М. ЛАЗЬКО, Ю.П. ДОРОШЕНКО, Л.И. КОЛТУН,
Ю.В. ЛЯХОВ, Н.И. МЯЗЬ, А.В. ПИЗНЮР

Львовский государственный университет им. И.Франко,
Львов, СССР

В целях более полного выявления особенностей металлогении Восточно-Забайкальской провинции и отдельных рудных поясов было предпринято систематическое минералотермобарометрическое изучение месторождений, дающее наиболее надежную информацию о главных физико-химических параметрах природного минералообразования (Ермаков, 1950). Большинство месторождений, расположенных в различных структурно-фациальных зонах региона (Козеренко, 1960; Смирнов, 1944) характеризуются общей историей и физико-химическими условиями формирования, которые могут быть представлены в виде следующей схемы: I-пневматолитово-гидротермальный этап, включающий стадии: кварц-молибденитовую ($500-350^{\circ}\text{C}^{\text{X}}$, 1000 атм), кварц-турмалиновую ($450-300^{\circ}\text{C}$, 1000 атм), ранних сульфидов ($400-270^{\circ}\text{C}$, 1000-700 атм); II - гидротермальный этап, включающий стадии: полиметаллическую ($300-200^{\circ}\text{C}$, 750-500 атм) и кварц-карбонат-флюоритовую ($250-50^{\circ}\text{C}$, 400-40 атм). Преимущественное развитие первого и второго этапа минерализации приводит к формированию территориально разобщенных месторождений различных типов: пневматолитово-гидротермальных (молибденовые, золоторудные, кварц-турмалиновой формации и вольфрамовые) и гидротермальных (полиметаллические, флюоритовые и некоторые золотые).

Золотые и молибденовые месторождения. В процессе рудообразования на этих месторождениях выделяется четыре или пять стадий минерализации: кварц-молибденитовая, кварц-турмалиновая, пирит-арсенопирит-кварцевая, золото-полиметаллическая, кварц-карбонатная. Кварц-молибденитовая стадия слабо проявляется в золото-

^X Здесь и далее приводятся температуры гомогенизации включений без поправки на давление.

молибденовых и выпадает в собственно золоторудных месторождениях; противоположно ведет себя полиметаллическая стадия.

Общность схемы стадийности свидетельствует о принадлежности месторождений к единой генетической группе и подтверждается данными минералотермобарических анализов (Ляхов и Пизнур, 1970). В формировании указанных месторождений принимали участие как гидротермальные, так и пневматолитовые растворы. При этом минералообразующая деятельность последних проявлялась исключительно в ранний (пневматолитово-гидротермальный) период рудного процесса. На некоторых месторождениях именно к этому времени относилось внедрение дайкового комплекса (Давенда, Ключи, Жирекен), либо возникновение эксплозивных взрывных брекчий, обычно предшествовавших кварц-турмалиновой стадии (Жирекен, Ключи, Шахтама, Бугдая, Дарасун). На отдельных месторождениях (Дарасунское, Чернозипунихинское) минералообразующая роль газов отмечается и в начале стадии ранних сульфидов, что, вероятно, объясняется расположением этих объектов вблизи парагенетически родственных магматических образований.

✓ Каждая из перечисленных стадий начинала формироваться в условиях газообразного состояния минералообразующих растворов, которые, постепенно трансформировались в высокотемпературные гидротермы. В кварц-молибденитовую стадию эти растворы на собственно молибденовых месторождениях (Жирекен) характеризовались высоким содержанием хлоридов натрия и калия, в то время как на некоторых золото-молибденовых месторождениях (Голготайское) в них преобладала уголекислота. В кварц-турмалиновую стадию газовые растворы имели преимущественно уголекислый состав (Чернозипунихинское, Казаковское, Фатимовское и другие месторождения). Стадия ранних сульфидов для большинства месторождений характеризовала собственно гидротермальный период их развития, характерный для золото-полиметаллической и завершающей процесс кварц-карбонатной стадии. Растворы второго периода рудообразования, судя по данным водных вытяжек, были гидрокарбонатно-кальциево-магниевыми при подчиненной роли щелочных элементов.

Сходство рудного процесса для рассматриваемых месторождений намечается при сравнении температурных условий и давлений в соответствующие стадии. Наиболее высокие температуры (выше 300–350°C) отмечаются для кварц-молибденитовой стадии. Выделение молибденита происходит в довольно узком интервале температур: 420–370°C (Жирекен), 380–340°C (Бугдая), 390–360°C (Ключи). Давление в этот период, как это следует из PT диаграмм для систем $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ превышало 1000 атм.

Кварц-турмалиновая стадия также характеризовалась высокотемпературными условиями (450–300°C) и лишь на Карийском золото-магнетитовом месторождении достигала 540°C. Давление, по-видимому, превышало 1000 атм. Условия высокотемпературного режима свойственны и для стадии ранних сульфидов от 520–420°C на Карийском и Жирекенском, до 390–240°C на Любавинском месторождении. Однако на большинстве месторождений эта стадия развивалась в более низком диапазоне температур порядка 400–270°C, давление при этом достигало 700–1000 атм.

Наиболее стабильным для всех месторождений являлся температурный интервал выделения золото-полиметаллической ассоциации – 300–180°C, оптимальными для выделения золота можно считать температуры 250–180°C. Давление оценивается цифрами 750–500 атм.

Завершающая кварц-карбонатная стадия развивалась в основном в диапазоне низких температур – от 220–200°C до 80–50°C. Давление в среднем составляло 200–400 атм.

Таким образом, молибденовые, золото-молибденовые и золоторудные месторождения кварц-турмалиновой формации сформировались в результате развития пневматолитово-гидротермального процесса в условиях средних глубин порядка 2–4 км (если принимать полученные давления за литостатические). Общим для них является также проявление прямой палеотемпературной зональности (отложения) на глубину. Ее детали четко охарактеризованы на примере Карийского, Итакинского, Дарасунского месторождений, где температурный градиент в среднем измеряется 10–25°C на 100м.

Для Дарасунского месторождения доказан сложно-концентрический (вокруг штока плагиогранит-порфиров) характер зональности по горизонтали (Дмитриев и Ляхов, 1969).

К иной генетической группе принадлежит золотое оруденение балеЙского типа. Руды БалеЙского и Тасеевского месторождений формировались в шесть стадий гидротермального процесса: раннего халцедоновидного кварца ($285-245^{\circ}\text{C}$), продуктивная золото-сульфоантимонит-карбонат-кварцевая ($250-200^{\circ}\text{C}$), карбонат-кварцевая ($275-150^{\circ}\text{C}$), сульфидно-кварцевая ($190-150^{\circ}\text{C}$), антимонит-кварцевая ($165-135^{\circ}\text{C}$), каолинит-кварцевая ($110-100$ до $85-70^{\circ}\text{C}$). Приведенные температуры гомогенизации включений рассматриваются как близкие к истинным температурам минералообразования, что кроме геологических данных, подтверждается также данными барометрии (Ляхов, 1967).

Анализы водных вытяжек из включений в минералах балеЙских руд свидетельствуют о гидрокарбонатном кальциево-магнизиальном, либо магнизиально-кальциевом характере рудообразующих растворов, которые содержали значительное количество кремния. Согласно данным, экспериментально полученным по отдельным включениям ($\text{pH}=7,5\pm 0,2$) и водным вытяжкам ($\text{pH}=7,0-8,5$), исходя из многочисленных примеров парагенетических сообществ минералов-индикаторов можно допустить, что оруденение балеЙского типа в целом формировалось при участии преимущественно слабощелочных и щелочных растворов ($\text{pH}=9,0$).

Изменения температурного режима при формировании отдельных стадий носили скачкообразный характер. Наиболее существенным скачком температур ($50-70^{\circ}\text{C}$) ознаменовалась кристаллизация крупношестоватых агрегатов кварца в первую следродуктивную карбонат-кварцевую стадию процесса ($275-150^{\circ}\text{C}$). К этому периоду относится частое интенсивное вскипание растворов, характерное и для продуктивной стадии ($250-200^{\circ}\text{C}$) рудного процесса.

Развитие следродуктивных стадий минерализации, исключая карбонат-кварцевую, происходило при участии преимущественно гомогенных гидротермальных растворов.

Как и высоко-среднетемпературные месторождения золота, Балеиское и Тасеевское, характеризуются четко проявленной прямой палеотемпературной зональностью по вертикали (Ляхов, 1968). Намечающаяся их зональность по горизонтали носит линейный характер, подчиняясь ориентировке Борщовочного разлома.

Вольфрамовые месторождения. В процессе формирования вольфрамовых месторождений (Белуха, Букука) выделяется четыре стадии (Барабанов, 1961): кварц-мусковит-турмалиновая (кварц-мусковитовая для Букуки и кварц-турмалиновая для Белухи); кварц-вольфрамитовая; кварц-пирит-сфалеритовая (сульфидная); карбонат-флюоритовая.

Развитие первых двух стадий осуществлялось в высокотемпературных условиях порядка $380-300^{\circ}\text{C}$, но вероятно и выше, причем на ранней стадии главенствующую роль играли газообразные растворы. Кварц-вольфрамитовая стадия, начало которой определяется температурой около 340°C , ознаменовалась деятельностью растворов, плотность которых соответствует переходному состоянию от газообразного к жидкому. Это четко фиксируется по критическим явлениям, наблюдаемым во включенных при $330-325^{\circ}\text{C}$. В дальнейшем образование продуктивной минеральной ассоциации осуществлялось из постепенно уплотнявшихся гидротермальных растворов вплоть до 300°C .

Наиболее благоприятные термодинамические условия для кристаллизации вольфрамита, вероятно, отвечают периоду конденсации растворов, причем главная его масса выделялась в начале деятельности высокотемпературных гидротерм ($350-325^{\circ}\text{C}$).

Давление в этот период составляло 1000-900 атм.

Гидротермальный этап ознаменовался выделением среднетемпературных сульфидов в сопровождении кварца новой генерации. Судя по включениям в кварце, температурный интервал развития сульфидной стадии находится в пределах $300-220^{\circ}\text{C}$. Для этого этапа в общем характерно гомогенное состояние растворов. В завершающую стадию растворы были обеднены углекислотой. Температура в начале стадии достигала $220-200^{\circ}\text{C}$, затем снизилась до 120°C .

Анализ водных вытяжек показывает, что характер растворов в процессе рудообразования менялся от гидрокарбонатно-натриевого к гидрокарбонатно-магниевоу и затем к гидрокарбонатно-кальциевому.

Полиметаллические месторождения. Процесс рудообразования на большинстве полиметаллических месторождений (Михайловское, Кадаинское, Покровское, Акатуевское и другие) происходил на фоне частых тектонических подвижек. Для большинства месторождений последовательность и минеральный состав стадий очень близки. Формирование их происходило на протяжении трех периодов. Ранний период охватывал стадии, характеризовавшиеся выделением арсенопирит-пирит-пирротиновой минеральной ассоциации. Во второй период происходило формирование основной массы полиметаллических руд, сопровождавшихся иногда выделением карбонатов. Завершающие стадии относятся к третьему периоду, характеризующемуся общностью минеральных ассоциаций — широким развитием карбонатов, иногда с буланжеритом и антимонитом. На протяжении всех трех периодов происходила кристаллизация кварца.

Формирование месторождений происходило при температурах растворов от 350°C до тепловодных, только изредка верхний температурный предел превышал 400°C. Этот период характеризуется пневматолитовой деятельностью.

Температуры растворов продуктивной стадии отдельных месторождений имеют следующие величины: 235-180°C (Кадаинское), 160-140°C (Михайловское), 210-160°C (Покровское), 230-190°C (Акатуевское), 230-200°C (Савинское № 5). Перепады температур при выделении промышленных руд в отдельные стадии составляли от 55 до 20°C.

Существенную роль при формировании руд главных продуктивных стадий играла углекислота (5-30% объема включений).

Анализы водных вытяжек из включений минералов послепродуктивных карбонат-галенитовой и сульфидно-кальцитовой стадий Кадаинского и Акатуевского месторождений показали, что растворы имели существенно гидрокарбонатно-кальциевый состав. Подчиненная роль принадлежала натрию, калию, хлору и гидросиликат-иону.

Флюоритовые месторождения. Минералообразование на флюоритовых месторождениях осуществлялось в три стадии с определенным набором минеральных ассоциаций: I стадия - кварц-флюоритовая, кварц-кальцит-флюоритовая, сульфидно-кварцевая ассоциация; 2 стадия - адуляр-кварцевая, с флюоритом; 3 стадия - каолини-флюоритовая с кальцитом; баритовая и кварцевая.

В первую стадию на Солонечном месторождении растворы были обогащены хлоридами натрия и калия. Величина pH отдельных включений составляла $5,6 \pm 0,2$, минералообразование происходило в интервале температур 235-180°C. На других месторождениях роль хлоридов натрия и калия была значительно ниже. Формирование минералов первой стадии происходило в интервале температур: 225-155°C (Абагайтуйское), 230-190°C (Ново-Бугутурское), 255-170°C (Гарсонуйское), 230-160°C (Нарынское), 225-140°C (Калангуйское), 220-160°C (Усуглинское) (Дорошенко, 1968; Дорошенко и Иванов, 1971). В эту стадию на Гарсонуйском и Абагайтуйском месторождениях в растворах принимала участие и углекислота, давление составляло 160-50 атм.

Адуляр-кварцевая стадия характерна для флюоритовых месторождений полиметаллического пояса, она развивалась при: 160-115°C (Абагайтуйское), 180-140°C (Ново-Бугутурское), 170-120°C (Нарынское), 200-170°C (Солонечное).

Каолинит-флюоритовая ассоциация третьей стадии формировалась при температурах: 160-65°C (Гарсонуйское), 140-110°C (Ново-Бугутурское), 170-90°C (Усуглинское), 130-70°C (Калангуйское); баритовая: 110-80°C (Абагайтуйское); кварцевая: 160-75°C (Солонечное). Давление в период развития этой стадии было 40 атм. и ниже.

На большинстве изученных месторождений четко проявлена палеотемпературная зональность по горизонтали и на глубину. Величина температурного градиента составляет по горизонтали 2-3°C на 100 м, по вертикали 7-9°C на 100 м.

Приведенные данные показывают, что флюоритовые месторождения принадлежат к одной генетической группе средне-низкотемпературных гидротермальных месторождений малых глубин, сфр-

мировавшихся в сходных физико-химических условиях. Температурный интервал выделения основной массы флюорита для всех месторождений стабилен и близок к 220-140°С.

Из всего изложенного следует, что несмотря на резкое различие геолого-структурной обстановки, в которой формировались постмагматические месторождения Восточного Забайкалья, в истории и физико-химических условиях их развития обнаруживается очень много общих черт, позволяющих рассматривать эти месторождения как результат раздельно проявленных, но причинно взаимосвязанных и закономерно сменявшихся во времени частей (этапов) единого для Восточного Забайкалья постмагматического рудообразования. Именно в силу этого степень развития высоко-средне- и низкотемпературных процессов, а также степень проявления соответствующих им гидрохимических типов минералообразующих растворов в пределах отдельных групп месторождений были различными. При этом роль высоко-, а затем и среднетемпературных процессов рудообразования закономерно снижалась от молибденовых и золото-молибденовых месторождений через золоторудные (кварц-турмалиновая формация) и вольфрамовые к полиметаллическим и флюоритовым месторождениям. Иначе говоря, этот ряд месторождений, расположенных по их температурности, является своеобразной генетической шкалой, в общих чертах отражающей характер и направленность (во времени и пространстве) развития постмагматической рудообразующей деятельности в целом для всей Восточно-Забайкальской металлогенической провинции, что позволяет говорить о существовании в ее пределах однонаправленной (с северо-запада на юго-восток) температурной зональности регионального порядка. В общих чертах эта зональность совпадает с региональной металлогенической зональностью (Смирнов, 1944).

Л И Т Е Р А Т У Р А

Барабанов В.Ф., 1961. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Изд. Ленинградского ун-та, М., 360 стр.

Дмитриев Л.К., Ляхов Ю.В., 1969. Характер изменчивости температурных условий формирования Дарасунского месторождения во времени и пространстве. Мин. сб. Львов. ун-та, № 23, вып. 4, 408-413.

Дорошенко Ю.П., 1968. Сравнительный анализ термодинамического режима формирования флюоритовых месторождений Восточного Забайкалья. Тез. докл. III Всес. совещ. по минералогич. термометрии и барометрии. М., 79-81.

Дорошенко Ю.П., Иванов В.Н., 1971. Особенности генезиса Гарсонуйского флюоритового месторождения. Вестн. геол. ф-та Львов. ун-та, № 5, 35-43.

Ермаков Н.П., 1950. Исследования минералообразующих растворов. Изд. Харьк. ун-та, Харьков, 460 стр.

Козеренко В.Н., 1960. Значение структурно-фациальных зон для металлогенического анализа на примере Восточного Забайкалья. Сб. "Закономерн. размещ. полезн. ископ. Ш". Изд. АН СССР, Москва, 441-459.

Ляхов Ю.В., 1967. Особенности генезиса золоторудных месторождений в Восточном Забайкалье (по включениям в минералах). Автореф. дисс., Львов.

Ляхов Ю.В., 1968. О горизонтальной и вертикальной температурной зональности в пределах Балейского рудного поля (Восточное Забайкалье). Сб. Минералог. термометрия и барометрия. Изд. "Наука". М., 240-247.

Ляхов Ю.В., Пизнир А.В., 1970. Физико-химические закономерности процесса рудообразования на золото-молибденовых месторождениях Восточного Забайкалья. Сб. Вопр. геол. м-ний золота. Изд. Томск. ун-та, Томск, 167-177.

Смирнов С.С., 1944. Очерк металлогении Восточного Забайкалья. Госгеолизд., Москва, 91 стр.

К ТЕОРИИ МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ КАРБОНАТОВ
МИНЕРАЛАМИ ЖЕЛЕЗА

Я. БАБЧАН

Геологический факультет Университета им. Я. Коменского, Братислава, ЧССР

Введение

Многочисленные наблюдения подтвердили обоснованное место метасоматоза, минеро- или петрогенетического процесса. Голдшмидт (Goldschmidt 1922), Линдгрэн (Lingreen 1925), Коржинский (1953). Метасоматические процессы представляют собой химические процессы, протекающие между твердыми горными породами и растворами (газами или расплавами).

Очевидно, что породообразующие карбонаты, а именно кальцит и доломит, анкерит и в ряде случаев магнезит, подвергаясь воздействию растворенных веществ, замещаются другими минералами.

Представления о характере замещения карбонатов другими минералами высказаны уже давно (например замещение кальцита доломитом), но относительно недавно некоторые из этих процессов, отвечающие метасоматическим реакциям, экспериментально были моделированы, хотя многочисленные исследования сделаны еще 100 лет назад. Замещение карбонатов некоторыми некарбонатными минералами, например окислами железа и под., описаны и доказаны раньше.

В общем можно считать метасоматические процессы, в которых карбонаты принимают участие, процессами мало исследованными. Оказалось, что карбонаты могут вызывать и обуславливать целый ряд реакций, вследствие которых возникают новые минералы, горные породы, руды и др.

Если при метасоматозе принять во внимание действие растворов как преобразующей транспортной среды, то химическое действие карбонатов на состав растворов проявляется в трех основных направлениях:

1. В образовании новых карбонатов, отличающихся от первоначальных меньшей растворимостью в данной среде. Кальцит например реагирует с Fe^{2+} в приносимых растворах таким образом, что в данных условиях возникает менее растворимый сидерит. Эту группу процессов можно обозначить как метасоматоз карбонатов карбонатами.

2. В образовании новых минералов, когда анион карбоната замещен другим анионом или группой анионов — например анионом кремневой, фтористоводородной, серной и других кислот.

3. В образовании окисных и гидроокисных соединений или минералов, потом сульфидов и др., что обусловлено щелочной реакцией карбонатов (их водных суспензий). Таким образом возникают например гетит, гематит, магнетит и др. минералы при воздействии растворов содержащих Fe^{3+} или смесь Fe^{2+} и Fe^{3+} на карбонаты. Реакции растворов с карбонатами приводят к постепенному уменьшению их кислотности и тем самым к выпадению новых минералов, не имеющих с первоначальными карбонатами никаких общих ионов, например, приведенное выше выделение окислов железа. Подобным способом я объясняю образование сульфидов при замещении карбонатов.

Предлагаемая работа представляет собой часть систематических исследований физико-химических условий метасоматических процессов, направленных главным образом на объяснение условий образования метасоматических месторождений сидерита, доломита, анкерита и магнезита, которые в Словакии широко распространены. Работа посвящена двум частным проблемам — низкотемпературному замещению карбонатов сидеритом и замещению карбонатов окислами или гидроокислами железа.

Экспериментальная часть

Исходными веществами для проверки предполагаемых реакций и для исследования равновесных состояний служили с одной стороны синтетические препараты (чистые, для анализа), с другой стороны натуральные минералы из словацких месторождений. При исследовании использованы растворы различных концентраций, максимальные — 0,5 М. Раствор FeCl_2 приготавливался перед каж-

дым опытом растворением порошкообразного элементарного железа в HCl в отсутствие воздуха.

Хлоридные растворы выбраны принимая во внимание:

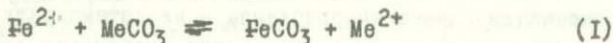
1) современные достижения о химизме включений в минералах; 2) результаты физико-химических исследований, согласно которым комплексобразующее действие HCO_3^- при повышенных температурах понижено; 3) существующие минералого-петрографические наблюдения в природе.

Карбонаты — использовались в тонко измельченном виде. Эксперименты проводились гидротермальным методом в тефлоновых сосудах (объем 12 мл) и в запаянных стеклянных ампулах (объем 2 мл) в диапазоне температур от 25 до 200°C. Отдельные опыты доведены вплоть до равновесного состояния (от 24 до 792 часов). По окончании опыта растворы анализировались и из разницы между содержанием веществ в растворе перед и после реакций вычислялись их равновесные концентрации. Парциальное давление CO_2 вычислено из количества CO_2 в газовой фазе с использованием уравнения Ван дер Ваальса.

Равновесные константы вычислены методом Нельгесона (Helgeson, 1964), учитывающего при вычислениях коэффициенты активности ионов и активности молекул в водных растворах.

I. Система Fe^{2+} — карбонаты

Система содержащая растворенные соединения Fe^{2+} и карбонаты может описана реакцией типа:



При этом метасоматические процессы требуют привноса Fe^{2+} и выноса Me^{2+} . По термодинамическим расчетам (Вадцан, 1969) замещение указанных выше карбонатов сидеритом возможно уже при стандартных условиях, т.е. при температуре 25°C и давлении 1 атм. С повышением температуры и давления возможность протекания реакций указанного типа увеличивается, за исключением замещения магнезита сидеритом, где повышение давления для образования сидерита неблагоприятно.

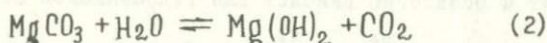
Эксперименты не подтвердили термодинамические вычисления. Вычисленные равновесные условия для отдельных реакций

всегда ниже экспериментальных. В таблице I приведен обзор равновесных состояний (P_{CO_2} , равновесные константы реакций) исследованных систем при данных температурах.

Равновесные константы вычислены из данных, полученных при конечных состояниях систем при $25^{\circ}C$, парц. давления CO_2 вычислены для данных температур. Данные в таблице получены из опытов в запаянных ампулах.

Из данных таблицы I вытекают некоторые важные заключения:

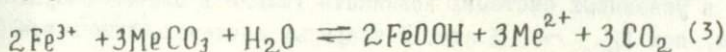
- а) Замещение кальцита сидеритом гораздо интенсивнее замещения магнезита сидеритом.
- б) Доломит в карбонатных системах представляет собой промежуточное соединение со свойствами ближе к кальциту.
- в) Повышенное парциальное давление CO_2 благоприятно для замещения карбонатов сидеритом. Для кальцита интенсивность замещения повышается, для магнезита существенным образом понижается.
- г) Оптимальная температура замещения карбонатов сидеритом лежит от 50 до $100^{\circ}C$. С дальнейшим повышением температуры интенсивность замещения падает.
- д) Исключение представляет магнезит, для которого при температуре $200^{\circ}C$ характерно существенное приращение величины константы равновесия. Механизм реакции здесь вероятно другой, чем в случае кальцита, потому что магнезит при $200^{\circ}C$ уже значительно гидролитически разложен по уравнению:

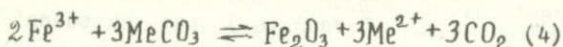


Полученные результаты для области $150-200^{\circ}C$ очень хорошо согласуются для кальцита с аналогичными результатами Иоганнеса (Johannes, 1968), но существенно расходятся с его результатами для системы $FeCl_2$ - магнезит (Johannes, 1969).

2. Система Fe^{3+} - карбонаты

Системы, содержащие растворимые соединения Fe^{3+} и карбонаты, описываются (в зависимости, главным образом, от температуры), реакциями типа:





Опыты проводились в основном с растворами FeCl_3 и в некоторых случаях с $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. При температурах приблизительно до 100°C образуются в основном акаганеит и гетит, а при повышенных температурах гематит (Вавџан 1965, 1971). В системах, содержащих сульфаты в присутствии NaCl , образуются еще гипс и ангидрит и соединения типа ярозита.

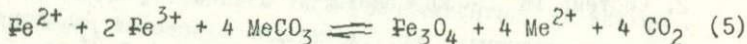
Реакции в системах с Fe^{3+} относительно очень интенсивны и равновесия устанавливаются относительно быстро. Так для системы $0,5 \text{ M FeCl}_3$ - кальцит при 25°C равновесие достигается через 6 часов, при 100° за 3 часа и при 200° уже достаточно 1 часа. В системах с магнезитом реакции протекают медленнее. При 100°C равновесие устанавливается за 6 часов, при 200° приблизительно за 1 час. Доломит и в этом случае представляет какую то середину между кальцитом и магнезитом, но скорость установления равновесия ближе к кальциту.

Обзор данных равновесных состояний для системы FeCl_3 - карбонаты приведен в табл. 2. Парц. давление CO_2 неопределено. Все реакции протекали только в атмосфере CO_2 освобожденного реакцией FeCl_3 с карбонатами.

Интенсивность реакций в системе с кальцитом, так высока, что при соприкосновении растворимых соединений Fe^{3+} с кальцитом или доломитом реакции протекают практически мгновенно и приводят к осаждению окислов или гидроокислов железа.

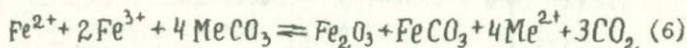
3. Система Fe^{2+} - Fe^{3+} - карбонаты

На основании предыдущих экспериментов автор предполагал, что в системах, содержащих карбонаты и растворимые соединения Fe^{2+} и Fe^{3+} в отношении $\text{Fe}^{2+} : 2 \text{Fe}^{3+}$, образуется только магнетит (Вавџан, 1959), по уравнению:



Эксперименты, результаты которых изложены в настоящей работе, дали новые сведения. Автор установил, что магнетит может в указанных системах возникать только в случае открытых систем, при $p_{\text{CO}_2} \sim 1$ атм. В закрытых системах, где в ре-

зультате реакций соединений Fe^{2+} и Fe^{3+} с карбонатами освобождается CO_2 , и тем самым повышается ее парциальное давление, образуется не магнетит, а смесь сидерита и гематита (или гематита):



Магнетит образуется и при окислении растворимых соединений Fe^{2+} в карбонатной среде кислородом воздуха.

Нижний температурный предел образования магнетита в открытой системе $FeCl_2 - FeCl_3 -$ кальцит лежит, на основе длительных экспериментов (70 часов), при $50^\circ C$. В системах с магнетитом эта граница проходит при более высоких температурах ($\sim 100^\circ C$). В этих системах исследовано не было.

Проведенные эксперименты подтвердили, что решающее влияние на образование магнетита в карбонатных системах имеет рН среды. По ориентировочным данным, границе образования магнетита соответствует величина рН среды = 5 - 5,5. При рН $\approx 5,0$ магнетит не возникает. В системах с высоким парциальным давлением CO_2 величина рН практически всегда ниже 5,0, тогда как в открытых системах величина рН среды может подняться даже до 10 - 10,5.

В табл. 3 даны иллюстрации приведены величины парц. давления CO_2 и равновесные концентрации растворенных веществ в системах Fe^{2+} и Fe^{3+} - карбонаты (закрытые системы). Высокие величины P_{CO_2} обусловлены реакциями соединений Fe^{3+} с карбонатами.

4. Выводы и геохимические приложения полученных данных

Эксперименты в системах Fe^{2+} - карбонаты, проведенные до температуры $200^\circ C$, показали на возможность метасоматического замещения карбонатов сидеритом уже при относительно низких температурах - $25^\circ C$. Константы равновесия химических реакций, по которым это замещение протекает, подтверждают потенциальную возможность образования сидерита. В системе 0,5 М $FeCl_2 -$ кальцит в равновесных условиях при $25^\circ C$ образовалось около 30% сидерита.

Низкотемпературное замещение карбонатов сидеритом осуществлено впервые. Выполненные ранее экспериментальные работы не показывали возможность этих реакций ниже 130°C .

С увеличением температуры (только до 100°C) вероятность замещения карбонатов сидеритом возрастает и выше 100°C константа равновесия снижается.

Повышенное парциальное давление CO_2 , по крайней мере в исследованном диапазоне температур ($25-200^{\circ}\text{C}$), повышает величины равновесных констант и интенсивность замещения кальцита сидеритом. У магнезита в противоположность понижает равновесные константы. Этот факт обусловлен отличающимися растворимостями карбонатных систем в зависимости от P_{CO_2} .

Теоретически показано, что оптимальный ход реакций низкотемпературного замещения карбонатов сидеритом можем положить до области начиная 50°C . Можем тоже предполагать, что замещению подвергается именно кальцит, потом доломит и анкерит, между тем у магнезита это замещение мало вероятно.

В системах Fe^{3+} - карбонаты действие карбонатов приводит к очень интенсивному осаждению окислов или гидроокислов железа уже при относительно низких температурах. Исключение и здесь составляет магнезит. С повышением температуры интенсивность реакций возрастает. При низких температурах образуются акаганеит и гетит, при высоких гематит. В сульфатной среде кроме того возникает гипс и ангидрит.

В системах, содержащих растворимые соединения Fe^{2+} и Fe^{3+} и карбонаты, протекают реакции, зависящие от парциального давления CO_2 . При низком парциальном давлении CO_2 образуется из соответствующих эквимолекулярных количеств Fe^{2+} и Fe^{3+} магнетит, преобладающая часть выделяется при этом как сидерит или гематит. При повышенных парциальных давлениях CO_2 возникает всегда смесь сидерита и гематита, может быть и других оксидноокисных соединений Fe^{3+} .

В геологическом приложении этот факт означает, что например скарновые магнетитовые месторождения, в которых магнетит образовался замещением первоначальных карбонатов, должны возникать в открытых системах, когда имеется возможность легкого ухода CO_2 из системы. Это предполагает образование таких

Таблица I

Величины равновесных концентраций растворенных веществ
в системе FeCl_2 - карбонаты

Карбо- нат	Темпе- ратура °C	P_{CO_2} (атм)	К	Кар- бо- нат	P_{CO_2} (атм)	К	Кар- бо- нат	P_{CO_2} (атм)	К
К а л ь ц и т	25	0,83	0,61	М а г н е з и т	не опр.	0,37	Д о л о м и т	10,43	11,18
		5,15	67,50		3,96	0,39			
		10,57	77,14		10,64	0,29			
		16,00	77,22		17,32	0,26			
	150	6,00	28,92	3,28	0,19	9,86		11,89	
		12,78	30,14	10,88	0,14				
		19,56	31,52	18,46	0,10				
		200	9,08	21,53	9,00				0,93
	200	17,20	21,26	16,32	0,33	22,66		5,31	
		25,31	22,56	23,64	0,22				

Таблица 2

Равновесные константы реакций
в системах $\text{FeCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{карбонаты}$

Температура (°C)	Карбонат	K	Карбонат	K
25	Кальцит	$2,52 \cdot 10^6$	Магнезит	$3,75 \cdot 10^{-3}$
100		$3,98 \cdot 10^6$		$1,05 \cdot 10^7$
200		$2,88 \cdot 10^8$		$1,13 \cdot 10^7$

Таблица 3

Величины равновесных концентраций раство-
ренных веществ в системе $\text{FeCl}_2 - \text{FeCl}_3 -$
- карбонаты

Карбонат	Темпера- тура (°C)	Началь. конц. (моль/л)		Конеч. концен. (моль/л)		P_{CO_2} (атм)
		Fe^{2+}	Fe^{3+}	Me^{2+}	сумма Fe	
Кальцит	100	-	0,50	0,79	$3,80 \cdot 10^{-5}$	22,12
		0,25	0,50	1,21	$2,69 \cdot 10^{-2}$	24,90
	200	-	0,50	0,78	$9,57 \cdot 10^{-3}$	27,83
		0,25	0,50	1,10	$3,01 \cdot 10^{-2}$	33,11
Магнезит	100	-	0,50	0,90	$1,25 \cdot 10^{-2}$	23,12
		0,25	0,50	0,75	$3,30 \cdot 10^{-1}$	26,29
	200	-	0,50	0,67	$3,30 \cdot 10^{-2}$	27,96
		0,25	0,50	0,66	$3,10 \cdot 10^{-1}$	31,05

месторождений в положениях сильно тектонически нарушенных, тогда как в закрытых системах должна образоваться смесь сидерита и гематита.

Литература

- Babcan J., 1959. Nizkoteplotni syntéza magnetitu z uhlicitanového prostredí. Acta Univ. Carolinae, Geologica, N 3, 245-252, Praha
- Babcan J., 1965. Nizkoteplotna syntéza geotitu a hematitu z uhlicitanoveno prostredia. Geolog. prace, Zpravy 34, 159-174, Bratislava
- Babcan J., 1969. Thermodynamische Voraussetzungen der Metasomatose in karbonatischen Systemen. In Druck: Acta geol. geogr. Univ. Comeniana, Bratislava
- Babcan J., 1971. Synthese und Eigenschaften des Akaganéits. Geolog. zborn. Slov. akademie vied, 22, 14-24
- Goldschmidt W.M., 1922. On the metasomatic processes in silicates rocks. Econ. Geol., 17, 105-123
- Helgeson H.C., 1964. Complexing and hydrothermal ore deposition. Pergamon Press, Oxford etc.
- Johannes W., 1968. Experimentelle Sideritbildung aus Calcit und $FeCl_2$. Contr. Mineral. and Petrol., 17, 155-164
- Johannes W., 1969. Siderit - Magnesit - Mischkristallbildung im System $Mg^{2+} - Fe^{2+} - CO_3^{2-} - Cl_2^{2-} - H_2O$. Contr. Mineral. and petrol., 21, 311 - 318
- Коржинский Д.С., 1953. Очерк метасоматических процессов. В сб.: Основные проблемы в учении о магматических рудных месторождениях. Изд-во АН СССР, 232-452
- Lindgreen W., 1925. Metasomatism. Bull. Geol. Soc. Amer.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ
С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ ТЕПЛО- МАССООБМЕНА

В.Д.ПАМПУРА, В.Н.КОЧЕРГИН, О.А.БАЛЫШЕВ

Институт геохимии Сибирского отделения АН СССР, Иркутск,
С С С Р

Природные процессы гидротермального минералообразования в условиях повышенных температур и давлений сопровождаются интенсивным переносом энергии и вещества.

В силу того, что возникающие при этом нестационарные поля температуры и влажности контролируют процессы миграции вещества и приводят, в конечном счете, к его концентрации или рассеянию, проблема моделирования процессов переноса вещества и энергии приобретает особый интерес.

Исследование природных процессов тепло- массообмена в гидротермальных условиях методами физико-математического моделирования является перспективным в целях получения количественной информации о закономерностях взаимодействия гидротермальных растворов с породами в рамках геологического пространства и времени.

Моделью процесса тепло- массообмена для многослойного тела является система дифференциальных уравнений в частных производных с соответствующими краевыми условиями:

$$\text{I} \begin{cases} \frac{dt_n}{d\tau} = a_{qn} \left(\frac{d^2 t_n}{dx^2} + \frac{d^2 t_n}{dy^2} \right) + \xi \cdot r \frac{1}{c_{qn}} \cdot \frac{dU_n}{d\tau} + \frac{dq_n}{d\tau} & (1) \\ \frac{dU_n}{d\tau} = a_{mn} \left[\left(\frac{d^2 U_n}{dx^2} + \frac{d^2 U_n}{dy^2} \right) + b_n \cdot \left(\frac{d^2 t_n}{dx^2} + \frac{d^2 t_n}{dy^2} \right) \right] + v_{fn} \frac{dU_n}{dy^2} & (2) \\ \frac{dC_n}{d\tau} = D_{cn} \left(\frac{d^2 C_n}{dx^2} + \frac{d^2 C_n}{dy^2} \right) + v_{sn} \frac{dC_n}{dy} + \eta \frac{dU_n}{d\tau} + \frac{dC_n}{d\tau} & (3) \end{cases}$$

где $n = 1, 2$ номера слоев. Здесь x, y - координаты пространства (м), τ - временная координата (час); t - температура ($^{\circ}\text{C}$); U - влажность пород ($\text{кг H}_2\text{O} / \text{кг породы}$); a_q - коэффициент

температуропроводности ($\text{м}^2/\text{час}$); αm - коэффициент потенциалопереноса влаги ($\text{м}^2/\text{час}$); $C\varphi$ - теплоемкость при давлении $p = \text{const}$ ($\text{ккал}/\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}$); σ - термоградиентный коэффициент ($\text{кг} \text{H}_2\text{O} / \text{кг} \text{ породы} \cdot ^\circ\text{C}$); C - концентрация компонента в жидкой или твердой фазе (C_T) в %; D_C - коэффициент диффузии компонента в жидкой фазе ($\text{м}^2/\text{час}$); $V\varphi$ - скорость фильтрации раствора ($\text{м}/\text{час}$); V_C - скорость фильтрации растворенного компонента ($\text{м}/\text{час}$); η - концентрация компонента в поровом растворе породы (%); γ - удельная теплота фазовых переходов ($\text{ккал}/\text{кг}$); Q - внутренние тепловые источники; ξ - критерий состояния вещества - пар - жидкость ($0 \leq \xi \leq 1$).

Модель описывает взаимосвязь пространственно-временного распределения температуры, влажности и концентраций (активностей) химических компонентов в твердой и жидкой фазах (поровый раствор), как результаты химических реакций между гидротермальным раствором и породой. При этом условия поведения температуры, влажности и концентраций на границах исследуемой области задаются в виде потоков.

Связь концентраций с полем влажности (гидротермального промачивания) осуществлена посредством введения в систему уравнений (I) составляющих $\eta \frac{dU}{dt}$ и $V_{Sn} \frac{dC_n}{dy}$, описывающих распределение концентраций в направлении фильтрационного потока.

Таким образом, система уравнений (I) дает возможность учесть взаимодействия диффузионных и фильтрационных процессов переноса вещества и их взаимное влияние на динамику формирования поля концентраций химических компонентов. При этом предполагается, что диффузионный поток вещества направлен по нормали к стенке канала, а фильтрационный - параллельно стенке канала, в направлении градиента давлений или напоров жидкости. Гидротермальный флюид рассматривается при этом как ньютоновская жидкость.

Пространственно-временное распределение концентраций исследуется с учетом динамики их накопления в твердой и жидкой фазах (C и C_T), в предположении, что концентрация в твердой фазе подчиняется закону:

$$\frac{dC_n}{d\tau} = K_{on} \cdot C_n(x, y, \tau) \frac{\beta}{1-\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{Rt_n(x, y, \tau)}\right) \quad (4)$$

где C_n - концентрация в жидкой фазе; K_o - коэффициент пропорциональности; β - доля объема жидкой фазы в породе; E - энергия активации реакции; R - газовая постоянная; t - температура в зоне реакции, как функция X, Y, τ .

Химические превращения, возникающие в результате процесса взаимодействия гидротермальных растворов с породами, сопровождаются различными по интенсивности тепловыми эффектами, которые учтены уравнением:

$$\frac{dq_n}{d\tau} = K_n \cdot \frac{\Delta H_n M_n}{C_{qn} \rho_n} \cdot \exp\left(-\frac{C_{жон}}{C_{тн}(x, y, \tau)}\right) \quad (5)$$

где K - константа тепловыделения; ΔH - энтальпия реакции ккал/моль; M - молекулярный вес продуктов реакции; ρ - плотность; $C_{жo}$ - концентрация в жидкой фазе; $C_{т}$ - концентрация в твердой фазе.

Реализация предлагаемой модели на ЭЦВМ и АВМ (аналоговые вычислительные машины) позволила получить пространственно-временное распределение температуры (t), влажности (U) и концентраций химических компонентов для двух предельных случаев движения гидротермальных растворов: заполнение трещин раствором и остывание, а также непрерывное движение гидротерм.

Результаты реализации моделей тепло-массообмена для различных геологических ситуаций позволяют оценить такие физико-химические условия минералообразования как поля температуры и влажности, а также поля концентраций и абсолютное время тепло-массообмена.

Нестационарные поля температуры и влажности (гидротермальное промачивание), формирующиеся при гидротермальном взаимодействии определяются начальной температурой раствора и пород, законом изменения температуры раствора во времени, теплофизическими свойствами боковых пород и характером движения гидротермальных растворов.

При одноактном заполнении трещин раствором и его последующем остывании поле температур в окружающих породах с течением времени сужается по направлению к каналу. В наиболее расширенных частях трещинных каналов, контактирующих с породами низкой теплопроводности, наблюдается возникновение долгоживущих тепловых очагов. Зона контактов в таких участках характеризуется повышенными градиентами температуры до $15^{\circ}/\text{метр}$. Абсолютное время остывания растворов в замкнутых системах трещин при принятых в расчетах размерах каналов (I—0,5 м мощностью и 900 м длина) составило $11 \cdot 10^8$ часов или 1,26 года до температуры 70°C , при которой основная часть жильных минералов уже сформировалась. Выклинивающиеся фланги каналов остывают до той же температуры за 5—7. 10^8 часов.

При непрерывном движении гидротермальных растворов по трещинному каналу начальный период взаимодействия характеризуется возникновением значительных градиентов температур в непосредственной зоне контакта. В свою очередь рост градиента t вызывает возрастание градиента влажности (∇u). В породах близ верхней части канала (рис. I) наблюдается резкое расширение поля влажности за счет повышенного градиента ∇t при первоначально одинаковом уровне влажности песчаников и конгломератов, близких также и по величине коэффициента массопроводности.

Заключительный этап остывания растворов характеризуется аномальным распределением температуры и влажности вдоль трещины канала, выражающемся в образовании изолированных очагов повышенных температур и повышенной влажности в породах.

Флюктуации полей влажности обусловлены, главным образом, изменением абсолютной величины термоградиентного коэффициента. Возрастание термоградиентного коэффициента с увеличением содержания влаги и градиента температуры в породах приводит к увеличению скорости движения фронта диффузии растворов и возрастанию относительной влажности пород. Действительно, данные реализации математических моделей гидротермальной системы "раствор-порода" показывают, что на расстоянии 10 м от стенки канала в песчаниках (рис. I) $\nabla t = 24 \frac{\text{оС}}{\text{м}}$ и $\nabla u = 0,004 \frac{\text{кг/кг}}{\text{м}}$, а

для конгломератов при $\nabla t = 17 \frac{0C}{M}$ $\nabla U = 0,002 \frac{кг/кг}{M}$,
 в то время как коэффициенты потенциалопереноса влажности у них
 одинаковы и равны $\alpha_m = 1,0 \cdot 10^{-4} \frac{M^2}{час}$.

Величины использовавшихся в расчетах коэффициентов температу-
 ропроводности и влагопроводности (диффузии растворов) со-
 ответственно равны $D_q = 5-7,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ и
 $\alpha_m = 1,2 - 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$, а экспериментально найденный нами
 эффективный коэффициент $\alpha_{\varphi_{эф}}$ для глинистого песчаника
 при температуре $120^{\circ}C$ и давлении насыщенного пара составил
 $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$. Последняя величина указывает на существенную
 роль гидротермального водного флюида, как транспортного агента
 вещества.

Диффузия водного флюида в капиллярно-пористых породах
 происходит значительно быстрее нежели диффузия ионов при тем-
 пературах гидротермальных условий ($D_o = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$).
 Степень гидротермального "промачивания" пород в этом случае
 определяет степень гидrolитического разложения силикатов вод-
 ным флюидом и, соответственно, гидротермального метасомати-
 ческого изменения пород.

Изучение влияния реальных тепловых эффектов реакций
 (15-20 ккал/моль) на деформацию нормального теплового поля за
 счет теплообмена пород с гидротермами показало, что такая дефор-
 мация значительна во времени.

В качестве примера была использована реакция гидролиза
 калиевого полевого шпата с теплотой реакции по данным Хэмли
 равной $-16,0 \text{ ккал/моль } H^+$. Протекание такой экзотермической
 реакции в зонах наиболее интенсивного увлажнения и прогрева,
 тепло-массообмен которых рассмотрен на примере многослойной
 модели (рис.1) создает внутренний тепловой источник, выделяю-
 щий $2 \cdot 10^4 \text{ ккал}$ тепла в процессе полной гидротермальной перера-
 ботки 1 м^3 гранитоидов при весовом содержании калиевого поле-
 вого шпата 50%. Для реализации модели в качестве первого при-
 ближения предполагалось, что закон выделения теплоты такого
 внутреннего теплового источника имеет экспоненциальный вид

$$Q_{\text{хим.}} = Q_0 \cdot \exp B\tau \quad (6)$$

где Q_0 - максимально возможное количество тепла при данном распределении. Моделирование показало, что если, например, процесс теплообмена гидротерм с породами завершается в течение $2 \cdot 10^2$ лет без внутренних источников тепла, после чего тепловая аномалия исчезает, то при химической реакции время существования теплового поля возрастает до $2,5 \cdot 10^5$ лет. Общее время теплообмена в системе с внутренними источниками тепла распадается на два неравных периода.

Первый - кратковременный нестационарный процесс (на модели - 600 лет), определяющий глубокие гидротермальные изменения и бурный процесс минералообразования; второй - длительный стационарный (десятки и сотни тысяч лет) со спокойным течением всех гидротермальных процессов и характеризующийся равенством тепловых потоков в зоне реакции (положительный поток $Q_{\text{хим.}} = 0,34$ ккал/час) и свободного теплообмена (отрицательный поток $Q_{\text{т.м.о.}} = 0,35$ ккал/час для 1 м^3 пород) пород зоны метасоматизма с раствором и неизменными породами (рис.2).

В последнем случае действует временный фактор длительности стационарного процесса, проявляющийся в количественном накоплении слабых возмущений полей температуры и влажности в течение геологического времени, приводящем к значительным деформациям тепловых и концентрационных полей.

Нестационарные поля концентраций химических компонентов.

Пространственно-временное распределение химических компонентов зависит от ряда равнозначных факторов: собственной диффузии растворенных компонентов, переноса его диффузионным и фильтрационным потоком растворителя (гидротермального флюида) и динамикой перехода веществ из раствора в твердую фазу (осадок).

Уравнение процесса переноса растворенных химических компонентов (3) и кинетики их перехода в твердую фазу (Ст) предусматривает возможность высокой концентрации порового

раствора, по отношению к гидротермальному. В этом случае наблюдается вынос химических компонентов из пород если $C_{\text{гидр.нач.}} < \eta_{\text{пор.нач.}}$. Образуется поток вещества, противоположно направленный потоку гидротермального раствора.

$$\left| D_1 \frac{dC_{\text{гидр.}}}{dx} \right| = \left| -D_2 \frac{d\eta_{\text{пор.}}}{dx} \right|$$

В этом случае по истечении некоторого времени при наличии химических превращений, описываемых уравнением (4), концентрация минералообразующего вещества в твердой фазе распределяется в пространстве таким образом, что кривые распределения проходят через максимум на некотором расстоянии от стенки канала (рис.3). В случае, когда $C_{\text{гидр.нач.}} > \eta_{\text{пор.нач.}}$ пространственное распределение концентраций подчиняется экспоненциальному закону.

Подобные рассмотренным природные и теоретические кривые распределения элементов-примесей в пиритах (рис.3) были установлены при исследовании одного из близповерхностных участков Восточно-Паужетского фумарольного термального поля на Камчатке. Поля температур и концентраций исследовались на глубину до 4 м и на расстоянии до 20 м от действующих термальных источников с температурой 90-98°C.

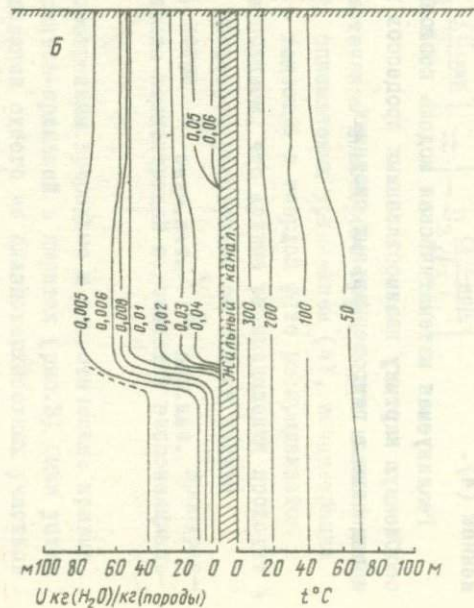
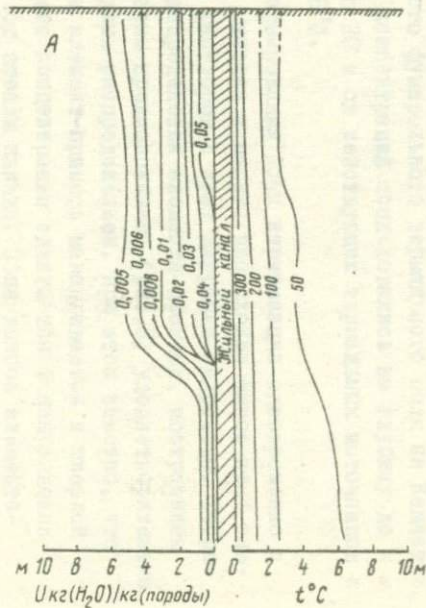
В процессе формирования зоны пиритизации одновременно с осаждением бария, мышьяка и пирита происходил вынос этих элементов из поровых растворов в зону миграции гидротерм. Теоретическая модель распределения элемента-примеси, построенная в соответствии с этим предположением (рис.3) удовлетворительно совпадает с природным распределением. При этом заметно, что с течением времени элемент-примесь накапливается в твердой фазе, а максимум его концентрации сдвигается в направлении диффузии раствора от стенки канала. Зона выноса элемента-примеси при этом разрастается.

В противоположность барию и мышьяку цинк непрерывно поступает из гидротермального раствора в относительно бедные

этим элементом поровые растворы и фиксируется в пирите.

Положение и величина максимума отвечает определенным соотношениям скоростей диффузии компонента вдоль зоны прогрева и перехода элемента в твердую фазу, а также определенному уровню прогрева околотрещинного пространства в соответствии с уравнением (4).

Реализуемая математическая модель позволяет представить обобщенную картину взаимосвязанных процессов переноса энергии и вещества в гидротермальных системах.



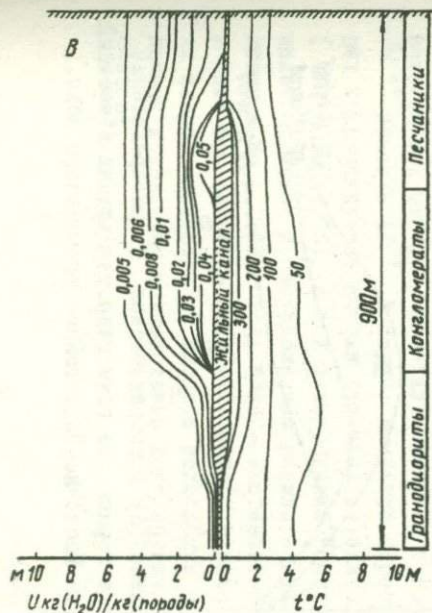


Рис. I. Поля температуры ($t^{\circ}\text{C}$) и влажности (U $\frac{\text{кг}}{\text{кг}}$) во вмещающих породах около трещинного канала:

А. При $U_{\text{нач}} = 0,001$; $U_0 = 0,05$; $\tau = 512$ часов;

$$t_{\text{p-ра}} = 350^{\circ} \cdot \exp(-10^{-6} \tau);$$

Б. При $U_{\text{нач}} = 0,001$; $U_0 = 0,05$; $\tau = 40000$ часов;

$$t_{\text{p-ра}} = 350^{\circ} \cdot \exp(-10^{-6} \tau);$$

В. При $U_{\text{нач}} = 0,001$; $U_0 = 0,05$; $\tau = 512$ часов;

$$t_{\text{p-ра}} \neq 350^{\circ} \cdot \exp(-10^{-6} \tau);$$

для выклинивающегося канала.

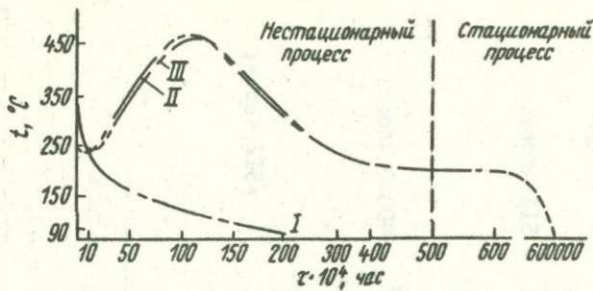


Рис. 2. Временное распределение температуры в гранитах (I, II) на расстоянии I,6 м от трещинного канала и в гидротермальном растворе (III) при условии распределения теплоты реакции $Q(\tau)$ во времени по закону

$$Q_{\text{хим.}} = Q_0 \cdot \exp B\tau \quad (\text{при } \tau = 7 \cdot 10^5 \text{ лет})$$

для случая свободного остывания раствора в канале.

Кривая I - процесс без химической реакции.

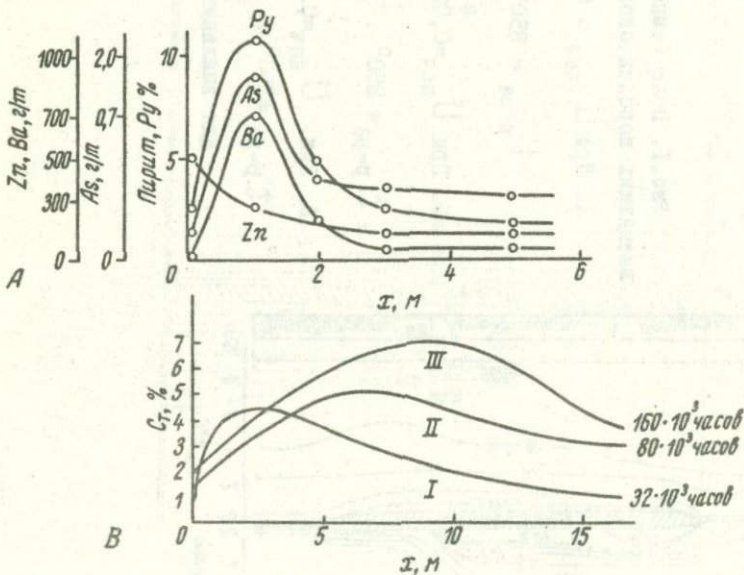


Рис. 3. Природные (А) и теоретическое (Б) распределение элементов-примесей в пиритах из зоны гидротермальных изменений центрального участка Восточно-Паужетского термального поля.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВХОЖДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛЫ КВАРЦА

В.С.БАЛИЦКИЙ

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья, Александров. СССР

В природных кристаллах кварца обнаружено более 20 элементов примесей (Al, B, Be, Ce, Mg, Ca, Ti, Fe, Mn, Ba, Li, Na, K, H, Ga, W и др.), среди которых изоморфная форма вхождения доказана для Al, Ge, Ti, Fe, Li, K, Na, H, Ga и W (Дене и др., 1966; Франк-Каменецкий, Каменцев, 1967; Балицкий и др., 1969^{1, 2}). Характер вхождения других примесных элементов достаточно еще не аргументирован.

Изоморфное вхождение элементов-примесей в структуру кристаллов кварца приводит к возникновению в них различных дефектов, фиксируемых особенно хорошо после ионизирующего облучения появлением различных окрасок в кристаллах (дымчатой, цитриновой, розовой, эметистовой и др.), а также характерными спектрами оптического поглощения и ЭПР (Anderson, Weil, 1959; Самойлович, Цинобер, 1969). Наиболее широко в природных кристаллах кварца распространены зоны с дымчатой и цитриновой окрасками, а также зоны не темнеющие под воздействием ионизирующего облучения. По современным представлениям дымчатая и цитриновая окраски кристаллов кварца являются результатом возникновения под действием ионизирующего облучения дырочных парамагнитных центров, локализованных на тетраэдрах, в которых Si⁴⁺ замещен Al³⁺. В случае дымчатой окраски недостающий заряд компенсируется ионами щелочных металлов (Li⁺, Na⁺) (O'Brien, 1955), а при формировании "цитринового центра" - щелочным ионом и расположенным вблизи ионам водорода (Самойлович и др., 1968). Роль иона - компенсатора может выполнять и один ион водорода (Katz, 1962). В этом случае кристаллы кварца, несмотря на высокое содержание в них алюминия и щелочных ионов, под воздействием ионизирующего облучения не темнеют.

Проявление различно окрашенных зон в кристаллах кварца, очевидно, связано со сменой условий их роста. Мы попытались выяснить эти условия путем изучения особенностей распределения окрасок в кристаллах кварца из хрусталеносных камерных пегматитов и гидротермально-метаморфогенных жил в комплексе с экспериментальными исследованиями по выращиванию кристаллов кварца и сопутствующим изменениям вмещающих пород в растворах различного состава, pH и E_h .

Из природных кристаллов кварца изготавливались полированные пластины в плоскости ZY , которые затем подвергались ионизирующему облучению (источник Co^{60} , доза 10^{6-7} рентген). Относительная плотность окраски оценивалась на микрофотометре МФ-2. В кристаллах из пегматитов самую плотную дымчатую окраску, как правило, имеют наиболее ранние зоны роста кристаллов. В направлении к вершинам кристаллов плотность дымчатой окраски ослабевает и поздние зоны часто имеют цитриновый цвет или бесцветны. Минералого-геохимические исследования показывают, что образование ранних (густодымчатых) зон кристаллов сопровождается интенсивными процессами щелочного метасоматоза (альбитизацией), а последующих слабодымчатых и цитриновых зон — относительно менее щелочной (и даже кислотной) обработкой вмещающих пород (серицитизацией и флюоритизацией). Кристаллизация наиболее позднего кварца, не темнеющего под воздействием ионизирующего облучения, происходила одновременно с каолинизацией и флюоритизацией пород, т.е. в условиях относительно еще большей кислотности среды.

Кристаллы кварца из гидротермально-метаморфогенных жил, сопровождающихся интенсивным изменением вмещающих пород (главным образом, серицитизацией, хлоритизацией, каолинизацией и т.п.), характеризуются полихромной зональностью, обусловленной чередованием дымчатых, цитриновых и бесцветных зон. Более ранние зоны роста таких кристаллов часто бесцветные или характеризуются цитриновой окраской. Ближе к вершинам появляются дымчатые зоны, которые нередко завершают рост кристаллов. В кварцевых жилах со слабыми околонедровыми изменениями кристаллы кварца характеризуются слабовыраженной зональностью в основном с дымчатой окраской. (Буканова и Буканов, 1969).

Набор элементов-примесей, изоморфно входящих в кварц, остается в различно окрашенных зонах практически постоянным, однако содержание их в цитриновых и бесцветных зонах примерно на порядок выше, чем в дымчатых зонах (рис. 1).

Термобарические исследования газовой-жидких включений в кристаллах кварца указывают на понижение температуры и давления в процессе их роста. Это, с учетом различного расположения одинаково окрашенных зон в кристаллах кварца, свидетельствует о том, что температура и давление не являлись определяющими при формировании тех или иных типов центров окраски. В то же время, взаимосвязь между определенными типами центров окраски и характером изменения вмещающих пород, особенно отчетливо проявляющаяся в хрусталеносных пегматитах, позволяет считать, что первоочередное значение здесь имеют состав и кислотность-щелочность растворов. Этими двумя факторами может контролироваться содержание в растворе алюминия, замещающего в кварце кремний, и необходимых для зарядовой компенсации ионов Li^+ , Na^+ , H^+ и др.

Имеются непосредственные экспериментальные доказательства образования дымчатой окраски в кристаллах кварца при выращивании их в щелочных алюминийсодержащих растворах (Цинобер, 1960). Показано также, что на возрастание ее плотности влияют повышение температуры кристаллизации (Хаджи и Лелекова, 1968), увеличение концентрации в растворе алюминия и уменьшение скорости роста кристаллов (Цинобер, 1960).

Для более полного выяснения условий возникновения и изменения плотности дымчатой окраски нами были проведены специальные эксперименты. Кристаллы кварца выращивались методом температурного перепада на ромбоэдрических (захватывающих структурную примесь алюминия) затравках при температурах от 240 до 450° и давлениях до 1500 атм. В качестве исходных брались водные растворы гидроокиси и карбоната натрия с $pH \sim I_4, II, IO$ и 9, слабощелочные ($pH \sim 8$) растворы фтористого натрия и калия и слабокислые ($pH \sim 4, 5 - 5$) фторидные растворы, в которые добавлялся металлический алюминий или его гидроокись (20 мг/л). В результате выяснилось, что все новообразованные кристаллы кварца из опытов с растворами гидроокиси и карбоната натрия после ионизирующего облучения приобрели дымчатую окраску. Однако плот-

ность ее различная и ослабевает не только с падением температуры кристаллизации, но и с уменьшением щелочности растворов (рис. 2). В кристаллах, выращенных в практически нейтральных (от слабощелочных до слабокислых) фторидных растворах дымчатая окраска визуальна не фиксируется, хотя в некоторых образцах из слабощелочных растворов методом ЭПР улавливаются слабые сигналы Al-щелочных центров дымчатой окраски. Дополнительное введение в слабокислые фторидные растворы существенных количеств алюминия (5-6 г/л), натрия и лития (2-3 г/л) также не привели к появлению дымчатой окраски в кристаллах во всем исследуемом интервале температур и давлений (рис. 3).

Изучение взаимодействия указанных растворов при тех же термобарических параметрах с различными породами позволило выявить много общего с характером изменений пород, вмещающих хрусталеносные месторождения (Балицкий, 1970₁). В частности, в щелочных кремнийсодержащих растворах рост кристаллов кварца, приобретающих после ионизирующего облучения дымчатую окраску, сопровождается альбитизацией гранита, пегматита, песчаника и т.п. пород. Рост кристаллов кварца, не темнеющих после ионизирующего облучения, с одновременной серицитизацией пород воспроизводится в общих чертах во фторидных (близких к нейтральным) растворах.

Что касается радиационной цитриновой окраски кристаллов, то судить об условиях ее возникновения представляется возможным по координатным данным. В природных кристаллах кварца с подобным типом окраски довольно часто отмечаются германиевые центры, представляющие собой дефектные тетраэдры, в которых кремний замещен германием, а роль компенсирующего иона выполняют Na^+ или Li^+ (Halperin, Ralph, 1963). При выращивании кристаллов кварца в германийсодержащих щелочных растворах возникают германиево-щелочные центры (Maskey, 1963). Исследования кристаллов кварца, выращенных нами в слабокислых растворах в присутствии германия, показали, что в таких кристаллах формируются германиевые центры с компенсирующим ионом водорода, а при введении в растворы натрия и лития - германиево-водородно-щелочные центры (Балицкий и др., 1969). В природных кристаллах кварца с цитриновой окраской устанавлива-

ваются только германиево-щелочные центры (Самойлович и др., 1968). Это свидетельствует об образовании их из относительно щелочных (во всяком случае, не кислых) растворов.

В полизональных кристаллах кварца из камерных пегматитов среди ранних морионовых и дымчатых зон иногда встречаются зоны, окрашенные в розовый цвет (Балицкий и др., 1966). Последний связан с образованием центра окраски, представляющего собой электрон, локализованный на "дефектном" тетраэдре, в котором Ti^{4+} заместил Si^{4+} (Wright *et al.*, 1963). После дополнительного γ -облучения розового кварца в нем проявляются (иногда весьма интенсивно) Al - щелочные центры дымчатой окраски. Это позволяет считать, что формирование потенциальных титановых центров розовой окраски происходило также при образовании кварца в щелочных растворах. Характерно, что подобные центры окраски формируются только в высокотемпературном ($\sim 500-550^{\circ}$) кварце и в искусственных кристаллах еще получены не были. Появление аметистовой окраски в кристаллах обусловлено образованием дефекта при замещении Si^{4+} трехвалентным железом в комплексе с компенсирующими ионами щелочных металлов или водорода (Ченцова и др., 1966). Парагенетическая ассоциация аметистов с гематитом, гетитом и баритом, а также вхождение в состав центра Fe^{3+} и наличие в газовой фазе включений свободного кислорода (Балицкий и др., 1970₂) уже само по себе указывает на необходимость существования в растворе достаточно высокого окислительного потенциала. Действительно, эксперименты показывают, что при выращивании кристаллов кварца в присутствии в системе железа в восстановительной (сероводородной или водородной) обстановке потенциальных центров аметистовой окраски не возникает. И наоборот, кристаллизация кварца в условиях избытка кислорода способствует вхождению в кристаллы трехвалентного железа.

Таким образом, проведенные исследования позволяют считать, что изоморфное вхождение наиболее часто встречающихся в кварце элементов-примесей ($Al, Be, Ti, Fe, Na, Li, H$) возможно в широком диапазоне термобарических параметров. Однако типы возникающих при этом дефектов (центров окраски) определяются, прежде всего, составом, кислотностью-щелочностью, а

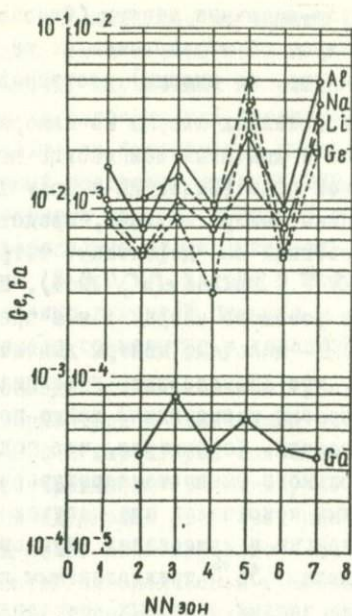


Рис. 1. Распределение элементов-примесей в полизональном кристалле кварца. Зоны: 1, 3, 5 - лимонные; 2, 4, 6 - дымчатые 7 - бесцветная.

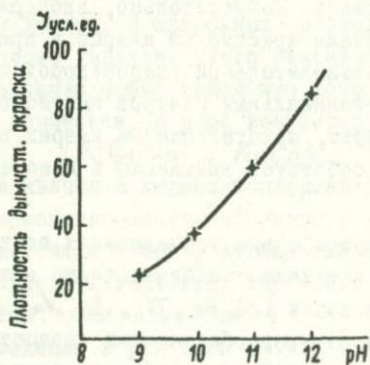


Рис. 2. Зависимость плотности дымчатой окраски от pH исходных растворов.

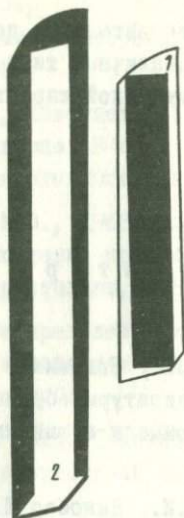


Рис. 3. γ -облученные кристаллы кварца, выращенные в слабо-кислых (1) и щелочных (2) растворах на ромбоэдрических затравках из кристаллов соответственно дымчатого и бесцветного кварца. В наружном слое кристалла из слабокислых растворов центры дымчатой окраски не возникают.

$\times 0,5$. Срез \perp грани ζ ,

иногда и окислительно-восстановительным потенциалом растворов. Это позволяет использовать различные типы центров окраски в кристаллах кварца для геохимической характеристики среды минералообразования.

Л и т е р а т у р а

- Балицкий В.С., Самойлович М.И., Новожилов А.И., Ступаков Г.П., 1966, О влиянии температуры образования кварца на вхождение структурной примеси алюминия. Минерал. об., вып. 3, № 20, Львов.
- Балицкий В.С., Самойлович М.И., Цинобер Л.И., Зубкова Е.И., 1969. Некоторые особенности изоморфизма германия в кристаллах кварца. Геохимия, № 4.
- Балицкий В.С., Самойлович М.И., Цинобер Л.И., 1969. О структурной примеси вольфрама и галлия в кристаллах синтетического кварца. ДАН СССР, т. 188, № 1.
- Балицкий В.С., Хетчиков Л.Н., Дороговин Б.А., 1970. Некоторые особенности геохимических условий образования эметитов. Тр. ВНИИСИМС, М., "Недра", т.ХШ.
- Балицкий В.С., 1970. Экспериментальное изучение одновременных процессов окологлобального метасоматоза и роста кристаллов кварца. Тр. ВНИИСИМС, М., "Недра", т.ХШ.
- Буканова В.А., Буканов В.В., 1969. Два типа окологнездовых метасоматитов хрусталеносных жил Приполярного Урала. В об.: "Проблемы метасоматизма", Л.
- Дене Дж., Дене Э.С., Фрондель К., 1966. Система минералогии. Минералы кремнезема, т.Ш, изд. "Мир", М.
- Самойлович М.И., Цинобер Л.И., Крейскоп В.П., 1968. О природе редимеционной цитриновой окраски кварца. Кристаллография, т.13, № 4.

- Самойлович М.И., Цинобер Л.И., 1970. Центры окраски в кварце. В сб.: "Геохимия, минералогия, петрография", Итоги науки, 1969, М.
- Франк-Каменецкий В.А., Каменцев И.Е., 1967. Микроизоморфизм и условия образования кварца. В сб.: "Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования". М.
- Хаджи В.Е., Лелекова М.В., 1968. Влияние температуры и пересыщения на вхождение примеси алюминия в синтетический кварц. Рост кристаллов, т.8, 2, М., изд. "Наука".
- Цинобер Л.И., 1960. Распределение дымчатой окраски в рентгенизированных кристаллах синтетического кварца. Тр. ВНИИП, т. 3, вып.2.
- Ченцова Л.Г., Цинобер Л.И., Самойлович М.И., 1966. Исследование кварца с аметистовой окраской. Кристаллография, т. II, вып.2.
- Anderson I.H., Weil I.A., 1959. Paramagnetic resonance color centres in quartz. J. Chem. Phys., v.31, N 2
- Katz A., 1962. Hydrogen in quartz. Philips. Res. Repts., v. 17, N 1-2
- Halperin A., Ralph J.E., 1963. Optical studies of anisotropic color centres in germanium-doped quartz. J.Chem. Phys., v. 33, N 1
- O'Brien M.C.M., 1955. The structure of the color centres in smoky quartz. Proc. Poyal. Soc., A. 321
- Wright P.M., Weil I.A., Anderson I.H., Bush G., 1963. Color centres in rose quartz. Nature, N 197

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ pH ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ
И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАНОРЫШЕВЫХ
ПЕГМАТИТОВ УКРАИНЫ

В. А. КАЛЮЖНЫЙ

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР,
Львов, СССР

Включения в минералах как реликты минералообразующих сред содержат богатую информацию о составе и состоянии эндогенных флюидов.^{х)} Они являются своеобразными свидетелями земной и, утверждая теперь вполне обосновано, космической истории (Ясинская, 1967; Roedder and Weiblen, 1970). В момент изоляции жидких включений состав, температура и давление их отвечает РТХ-параметрам раствора, омывающего данный кристалл. После отделения вакуоли содержаемое ее изменяется согласно условиям равновесия в изолированном объеме. Считается, что включения, не пертерпевшие постгенетических изменений, могут быть полностью приведены в начальное состояние нагреванием. Не имеется веских возражений против этого утверждения, подразумевая конечно, что процессы происходящие во включении, — обратимые. Состав включения отвечает составу реагирующих растворов (включая возможную избыточную концентрацию элементов, не входящих в состав минерала-хозяина) за исключением разницы в концентрациях компонентов кристаллизующегося минерала до взаимодействия и в условиях исследования содержимого включения. Показатель водородных ионов (pH), отражающий общее физико-химическое состояние и состав растворов включений, также находится в прямой зависимости от первоначальных параметров генезиса минералов и консервации включений в них. Включения не всегда точно могут отобразить состав раствора, находящегося на пути к месту

х) Термин "флюид" употребляется нами для обозначения наиболее мобильной текучей субстанции земной коры (магматического расплава, газового или водного раствора) в самом широком понимании его.

кристаллизации, особенно если реагируют встречные потоки растворов, поступающие разными путями. Последнее требование, однако, мнимое в связи с его не конкретностью, т.к. собственно, не известно, состав какого именно раствора должны показать включения.

Возможности более широкого применения жидких включений в выяснении генезиса нередко ограничены их неравномерным распространением в различных минералах или в разных генерациях (зонах) одного и того же минерала, кристаллизующихся в разных средах. Например, кварц наиболее обилен жидкими включениями. Кристаллизующийся из расплава ортоклаз почти не содержит включений маточной среды. Некоторые зоны кристаллов кварца иногда совершенно лишены включений. Особенно нежелательны для исследователя такие "мертвые" места в распределении первичных включений. Как правило первичные включения в кварце (имеется в виду главным образом минералы пегматитов) редкая случайность. Вторичные же (ранние и поздние) очень многочисленны. Но вторичные включения, возникающие на протяжении всей истории формирования кристалла, также отражают последовательность развития процесса. При этом ранние вторичные включения, имеющие соответствующие сингенетичные зоны роста кристалла, отражают режим изменения условий кристаллизации. Немаловажное значение и поздневторичных включений (не имеющих сингенетично отложенных слоев на кристалле) для установления режима кристаллизации данного образования (пегматита, гидротермальной жилы) в целом, включая формирование других минеральных индивидов.

Реальное использование вторичных включений предполагает установление сингенетичных им зон кристаллов или минералов, а также возрастной последовательности их возникновения. Первая задача решается пока с большими трудностями, а вторая, благодаря явлениям перенаполнения включений при пересечении разновозрастных трещин в одном кристалле (Леммлейн, 1956 ; Калужный, 1960), приобретает особое значение в восстановлении истории фор-

мирования эндогенных преобразований.

Сущность перенаполнения заключается в следующем. Если в процессе кристаллизации развивающаяся трещина пересекает другую ранее залеченную и вскрывает при этом включения, находящиеся в ней, то последние заполняются новым раствором и изолируются одновременно с включениями залечивающейся более поздней трещины. При наблюдении под микроскопом такие перенаполненные вакуоли имеют форму и размеры включений более ранней трещины, а соотношение фаз — аналогичное включениям поздней трещины. Состав и свойства таких включений вследствие полной перемены содержимого как правило отвечают семейству вторичных включений вскрывающей трещины. Следовательно, обнаружение перенаполненных вакуолей дает возможность определять относительный возраст пересекающихся трещин и включений, находящихся в них.

Наиболее ясной генетической связью с элементами роста кристаллов кварца выделяются : 1. ранневторичные включения "сот" (находятся в стержневой части кристаллов и внешне ограничены плоскостями граней d -кварца) и 2.- первичные трубчатые (волосовидные включения, приуроченные к основанию зоны регенерации кристаллов прозрачным кварцем). Эти группы включений являются исходными (реперными) для восстановления возраста других вторичных включений. "Сотовые" включения, имеющие форму негативных кристаллов, перенаполняются растворами, соответствующими существенно-газовым ограниченным включениям $L = 10-30\%$, сложным включениям углекислоты, газовой-жидким включениям $L = 70-80\%$, газовой-жидким включениям $L = 95-97\%$ и однофазовым жидким включениям. Растворы всех перечисленных включений захвачены позже чем флюиды, залечивавшие "сотовые" трещины в высокотемпературном кварце. Первичные сложные включения углекислоты, возникающие из гетерогенного (кипящего) раствора, и соответствующие им по составу вторичные

вскрываются трещинами с газово-жидкими $L = 70-80\%$, существенно-газовыми $L = 1-2\%$ (17), газовыми и существенно жидкими $L = 95-97\%$ включениями. Они более молодые, чем включения с жидкой углекислотой. Возрастные соотношения между перечисленными включениями также хорошо устанавливаются по явлениям перенаполнения. Трещины с включениями CO_2 в свою очередь перенаполняют "растресканные" (с ореолом дочерних включений) включения $L = 40\%$ и многофазовые взорванные, т.е. две последние группы являются промежуточными между выделенными реперными.

Установленная последовательность смены включений свидетельствует о значительных вариациях общей концентрации раствора и отдельных компонентов его, а также кислотно-щелочного показателя (pH) включений. Растворы включений "сот" слабокислые (pH - от 6,3 до 6,9). Относительно малоконцентрированные щелочные растворы "растресканных" включений $L = 40\%$ сменились высококонцентрированными кислыми растворами многофазовых включений, которые в свою очередь снова уступили место менее насыщенным соляными щелочным растворам включений с жидкой углекислотой и разнонаполненным газово-жидких $L = 70-80\%$. Интересно, что уменьшение концентрации среди включений, содержащих минералы-узники, хорошо устанавливается их перенаполнением. Растворы сложных включений CO_2 , захваченные кристаллом на заключительном этапе минералогенеза, снова сменились более насыщенными солевыми компонентами растворами поздневторичных низкотемпературных включений.

Таким образом, на основании произведенного возрастного градуирования включений и изучения их свойств устанавливается трехкратное увеличение кислотности растворов. Вполне понятно, что измеренные при нормальных условиях величины pH растворов включений не отвечают параметрам флюида в условиях минералообразования. Однако, как нам казалось, использование их в качестве показателей относительного изменения кислотно-щелочного потенциала флюидов одного и того же объекта вполне приемлемы.

На основании экспериментальных измерений (Хитаров и др., 1963; Рыженко, 1965), произведенных в лаборатории магматогенных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского АН СССР предложена методика определения pH растворов при температурах до 300° , которая также, по мнению авторов, с успехом может применяться для расчета активности водородных ионов минералообразующего раствора по данным состава (солевого и газового) валовых анализов включений. Учитывая сложность интерполяции измерений pH при комнатных условиях на высокотемпературные процессы, а также возникающие сомнения и неясности в этом вопросе, мы предприняли попытку сравнить данные, полученные разными способами для включений в хорошо изученных пегматитах занорышевого типа. Способ отбора проб и методика приготовления вытяжек, а также результаты анализов публиковались нами раньше (Грынъкив, Калужный, 1966; Калужный, Притула, 1967). Сводный график приведен на рис. 1. Анализ его показывает хорошую аналогию общей картины изменений pH на всех кривых. Четко выделяется минимум в области перехода $\alpha - \beta$ -модификаций кварца ("сотовый" и блоковый дымчатый кварц заключительного периода формирования мономинеральной кварцевой зоны). Можно указать на некоторые особенности, вытекающие из способа построения графика и сравнения полученных результатов:

1. Измеренные и рассчитанные по одним и тем же исходным данным pH при нормальных условиях (кривые А и В) значительно отличаются по абсолютным величинам (ΔpH колеблется в пределах 3,8-2,0). Это, по-видимому, результат неучтенной при измерениях pH вытяжек углекислоты, освобождающейся при дроблении; расчетный способ учитывает количество всей углекислоты, находящейся в пробе.

2. Расчетная кривая В очень близка к кривой pH вытяжек А и, следовательно, при данных условиях влияние неучтенной концентрации CO_2 сказывается незначительно.

3. Если учитывать положение линии рН нейтральной среды, то расчетная кривая для 25°(Б) находится в области растворов с довольно низкими значениями рН, кривая В для 300° (а также все остальные кривые) расположена полностью в области действия щелочных растворов. Существующие парагенезисы (образование топаза, флюорита и пр.) не подтверждают таких условий кристаллизации.

4. Способ расчета рН по химическому составу вытяжек (и отдельных включений) имеет большие возможности в расшифровке генезиса эндогенных образований. Особенно широкое применение он может найти в определении абсолютных значений рН при высоких Р и Т. Однако, для большей универсальности он должен быть усовершенствован. Константы диссоциации должны быть определены для более высоких температур и давлений. Методом не учитывается влияние всех компонентов раствора включений, в частности, легко гидролизуемых соединений типа $CaCl_2$ или комплексов Na_3AlF_6 и др. Упомянутые соединения, например, в занорышевых пегматитах почти всегда выявляются химическими и минералогическими методами анализа. Эндогенный раствор часто находится в состоянии вскипания, при котором легколетучие вещества (CO_2) уходят в газовую фазу. Это также не учитывается расчетами.

5. рН растворов включений, измеряемое при стандартных условиях, характеризует общее состояние их и может применяться для установления относительного изменения кислотно-щелочного потенциала в условиях эндогенного минералообразования. Этот вывод подтверждается парагенезисами занорышевых пегматитов.

Процесс формирования занорышевых пегматитов делится нами на две стадии: доинверсионную и послеинверсионную. Именно температура перехода высокотемпературной модификации кварца (α) в низкотемпературную (β) является переломным моментом в истории формирования пегматитов занорышевого типа. С ней связано вскрывание пегматита констракционными трещинами и изменение режима

кристаллизации. Относительно закрытая система-пегматит становится преимущественно открытой. Претерпевает инверсию кислотно-щелочной показатель растворов. Меняется агрегатное состояние растворов и их состав. Чрезвычайно усиливаются процессы выщелачивания, перекристаллизации и метасоматоза.

Кристаллизация в доинверсионную стадию происходит в основном из расплава в условиях плавного изменения физико-химических параметров системы. В ходе кристаллизации в пегматите накапливаются в виде обособленной фазы летучие вещества (H_2O , HF , CO_2), роль которых в перераспределении вещества становится все более значительной к концу доинверсионной стадии.

Наложенное воздействие надкритических растворов выражается в альбитизации и окварцевании отдельных участков графитки (сплошная альбитизация, апографические структуры). Снижение рН в процессе кристаллизации блокового кварца существенным образом способствует этим процессам. В подзонаришевой области в этих условиях происходит разрушение калишпата графитки и образование характерного толстотаблитчатого альбита. Последний полностью сохраняется в нацело окварцованных участках породы. Четко снижается отношение концентраций $Na^{+1}:K^{+1}$. По данным вытяжек к концу процесса (включая формирование кристаллов занорыша) возрастает концентрация ионов Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{-2} . В содержании Cl^{-1} наблюдается максимум в период кристаллизации центральной части блокового кварца.

Возникновение растворов повышенной кислотности связано, с одной стороны, с уплотнением их при снижении температуры (Жоржинский, 1965) и, с другой - с удалением или подтоком флюидов по контракционным трещинам во вмещающих породах. При этом в более поздний второй кислотный период возможно проникновение флюидов по углубляющимся с течением времени вслед за продвижением на глубину фронта кристаллизации трещинам из пегматитовых обособлений, находящихся на нижних горизонтах гранитной

интрузии. Поступление более нагретых растворов фиксируется "растресканными" (перегретыми) включениями (Демлейн, 1954). При всех изменениях состояния системы, особенно сопровождающихся спадом давления флюидов, несомненно происходит распад комплексных (ацидокомплексных) соединений и возможно усиление кислотности за счет освобождающихся анионов сильных кислот (Беус, 1961). На разных телах пегматитового поля наблюдается различная интенсивность и характер воздействия кислых флюидов, чем обуславливается варьирование минерального состава постмагматических образований.

Хорошим показателем глубины воздействия на существующие парагенезисы кислых растворов является топаз, кристаллизующийся только из фторидных растворов с низким pH (Соболев, 1949; Калужный, 1957). Минимальное значение первого кислотного периода соответствует вскрыванию системы-пегматита первой трещиной, вызвавшей адиабатическое приращение объема ее и соответствующее снижение температуры и давления среды. Частичный уход летучих, в основном кислотных компонентов (Сl, F и др.), приводит к повышению щелочности флюида. Как известно, резкое снижение температуры способствует локальному возникновению "сотовой" трещиноватости в кварце блоков и кристаллов. Во включениях "сот" как ксеногенные минералы обнаружены и подтверждены оптическими и рентгенометрическими методами топаз, лепидолит, альбит.

В виде твердых микроскопических включений в "сотовом" кварце обнаружены флюоцерит и колумбит, кристаллизующиеся также в условиях растворов повышенной кислотности. Среди образований этого периода отмечаются незначительные выделения топаза, что может свидетельствовать о непродолжительном действии кислых растворов.

Очень широко топаз и сопутствующие ему в условиях фторметасоматоза минералы кристаллизовались во втором кислотном периоде (рис. 2, см. вкладку). Выделяются некоторые пегматитовые тела, где по микроклину развиваются блоки

гигантозернистого топаза в ассоциации с кварцем и светлой слюдой. В кристаллах топаза наблюдаются сингенетичные ему микровключения флюорита, протолитионита, колумбита, флюоцерита. (Выражение "сингенетичные минералы" употребляется нами только для случая одновременного роста двух или нескольких кристаллов, обоснованного наличием индукционных плоскостей, а также зонального расположения и формой индивидов).

Таким образом, на основании изучения по возрастным сообществам жидких включений в кварце, топазе и др. минералах режима изменения pH и исследований взаимоотношений минералов парагенетических ассоциаций занорышевых (камерных) пегматитов можно сделать следующие выводы:

1. Подтверждается фактическими данными известная гипотеза Боуэна-Дингрена-Эммонса, в совершенстве обоснованная и развитая дальше Д.С.Коржинским о возрастающей кислотности постмагматических растворов гранитоидных образований. Закономерный волнообразный подъем и спад кислотности в пегматитах нашего района, однако, прерывается воздействием более нагретых сильно кислых фторсодержащих растворов. Следовательно, для занорышевых пегматитов возрастание кислотности должно рассматриваться как закономерная тенденция (связанная, в основном, с эволюцией температурного режима), нарушаемая резкими изменениями состояния системы вследствие разрывных контрактонных нарушений во вмещающих гранитах. Заключительный период действия растворов также характеризуется четким снижением pH

2. Можно предполагать, что устанавливаемая среди метасоматически преобразованных гранитов ранняя альбитизация и микроклинизация связаны с понижением и возрастанием pH в пределах выделяемых нами первого кислотного и первого щелочного периодов, а явления грейзенизации гранитоидов обусловлены действием фторсодержащих растворов, аналогичных флюидам второго кислотного периода.

3. Согласно измерению рН постмагматических растворов в парагенезисах занорышевых пегматитов отмечается более ранняя кристаллизация определенных генераций альбита, чем микроклина, хотя на разных телах соотношение альбитизированных и микроклинизированных пород может быть самым разнообразным. Это свидетельствует о неодинаковой глубине воздействия растворов кислотных периодов. Отмеченная закономерность обусловлена как режимом изменения рН, так и соотношением щелочей. Совпадение обоих факторов: возрастающей роли калия относительно натрия и повышения щелочности во втором щелочном периоде благоприятствует очень интенсивному проявлению микроклинизации. Наоборот, при повышении кислотности резко возрастает активность натрия относительно калия и образуются существенно альбитовые метасоматиты. Например, очень интенсивная кристаллизация радиально-пластинчатой разновидности альбита-клевеландита нередко совместно с топазом происходит во второй кислотный период. Дальнейшее повышение щелочности растворов приводит к кристаллизации микроклина II своеобразного косопризматического габитуса. При этом отмечается его более позднее образование чем альбита (клевеландита).

В литературе факт раннего образования альбита отмечался неоднократно. Ферсман, (1940) предполагал такую возможность. Очень убедительные результаты получены Солодовым (1962) для полнодифференцированных редкометаллических пегматитов, где наблюдается возрастное чередование: альбит (таблитчатый) - микроклин I-альбит-микроклин II. В слюдоносных пегматитах Боровиков (1964) отмечает закономерную смену последовательности метасоматоза: натриевый-калиевый-натриевый-кварцевый. Ранний альбитовый комплекс, возникающий после окончания формирования зоны среднезернистого кварц-микроклинитового пегматита, установлен Залашковой (1957) и др. авторами. Интересно, что и в современных проявлениях горячих поствулканических растворов отмечается перед адуляризацией более ранняя

альбитизация (Набоко, 1970). При этом альбит образуется из кислых растворов ($pH = 6,0$).

4. Кислотно-щелочному фактору эндогенного минералогенеза придается огромное значение (Коржинский, 1965). В большинстве случаев кислотно-щелочной показатель растворов контролирует возникновение тех или иных парагенезисов. В зароншевых пегматитах, например, топаз кристаллизуется в разнотемпературных условиях 1-го, 2-го и 3-го кислотных периодов.

То же самое в значительной степени относится и к другим минералам, возникающим в определенных условиях изменения pH среды: альбиту, микроклину, колумбиту, флюориту, каолиниту, слюде.

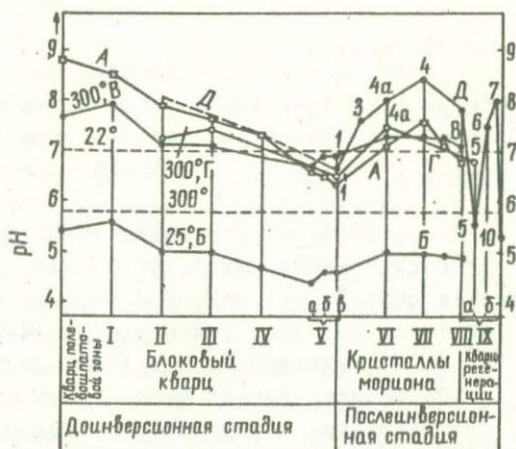


Рис. 1. Диаграмма рН водных вытяжек и растворов определенных возрастных типов включений в кварце заноршевых пегматитов. А - усредненные рН водных вытяжек из проб кварца 3-х пегматитовых тел, измеренные при 25°. Б - рН тех же вытяжек, рассчитанные по методу Б.Н.Рыженко для температуры 25°; В - то же для 300°; Г - рН водных вытяжек проб, содержащих только включения определенного типа (см. рис. 2), рассчитанное для 300°. Д - рН растворов включений определенного возрастного типа, измеренное при вскрывании отдельных вакуолей. I-10 типов включений. I-V - последовательно расположенные в разрезе блоковой зоны разновидности кварца. V а, б и в - блоковый кварц: дымчатый, моршон, "сотовый". VI-VIII - зоны кристаллов кварца: центральная (ледянопрозрачная), промежуточная, внешняя (моршон). IX - кварц регенерации: а - дымчатый, пятнистый; б - прозрачный бесцветный. Горизонтальные точечные линии - рН нейтральной среды при 22 и 300°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Беус А.А., 1961. Режим кислотности-щелочности, как фактор концентрации редких элементов в процессе метаморфизма. В сборнике "Физико-химические проблемы формирования пород и руд", т. 1, отв. ред. Г.А.Соколов. Изд-во АН СССР, М., с. 149-159.

Бирюков П.П., 1964. О метасоматической природе слюды (мусковит, флогопит, вермикулит). В сборнике "Слюда и пьезооптическое сырье", отв.ред. П.П.Боровиков, Труды ВСЕГЕИ, новая серия, т. 108, Ленинград, с. 4-22.

Грынъкив З.С., Калюжный Вл.А., 1966. Некоторые методы химического анализа жидких включений в минералах. В сборнике "Исследования минералообразующих растворов", ред. Н.П.Ермаков. Изд-во "Недра", М., с.27-39.

Залашкова Н.Е., 1957. Этапы альбитизации в гранитных пегматитах на примере одного из пегматитовых полей Алтая. В сборнике "Вопросы минералогии, геохимии и генезиса месторождений редких элементов", главн.ред.К.А. Власов. Изд-во АН СССР, М., С. 155-167.

Калюжный Вл.А., 1957. К результатам определения растворов жидких включений. Геохимия, № 1, 77-79.

Калюжный В.А., 1960. Методы вивчення багатофазових включень у минералах. Видавництво АН УССР, К., 182 стр.

Калюжный Вл.А., Притула (Грынъкив) З.С., 1967. К выяснению структурных, термодинамических и геохимических условий деятельности глубинных растворов пегматитов занорышевого типа (по реликтам минералообразующих сред). В сборнике "Изучение геохимии глубинных растворов по углеродосодержащим реликтам и парагенезисам минералов", отв.ред. Вл.А.Калюжный. Изд-во "Наукова думка", К., С. 33-54.

Коржинский Д.С., 1965. Общие закономерности постмагматических процессов. В сборнике "Проблемы постмагматического рудообразования", т. II, главн.ред. М.Штем-

прок. Прага, С. 305-315.

Леммлейн Г.Г., 1956. Исследования образования жидких включений в кристаллах. В сборнике "Вопросы геохимии и минералогии", отв. ред. Д.И.Щербаков, Изд-во АН СССР, М., С. 139-141.

Леммлейн Г.Г., Клия М.О., 1954. Изменения жидких включений под влиянием временного перегрева кристалла. Докл. АН СССР, 94, № 2, 233-236.

Набоко С.И., 1970. Физико-химические условия гидротермальной калишпатизации и альбитизации. В сборнике "Проблемы петрологии и генетической минералогии", т.П, отв. ред. Ю.А.Кузнецов. Изд-во "Наука", М., С. 88-97.

Рыженко Б.Н., 1965. Ионные равновесия в условиях гидротермального процесса. В сборнике "Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур", ред. Н.И.Хитаров. Изд-во "Наука", М., С. 96-120.

Соболев В.С., 1949. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львов.ун-та, 228 стр.

Солодов Н.А., 1962. Внутреннее строение и геохимия редкометалльных гранитных пегматитов. Изд-во АН СССР, М., 234 стр.

Хитаров Н.И., Рыженко Б.Н., Лебедев Е.Б., 1963. Определение электропроводности растворов карбоната и биарбоната натрия в гидротермальных условиях. Геохимия, № 1, 41-47.

Ясинская А.А., 1967. О включениях в каменных метеоритах. Минерал. сб. Львов.ун-та, № 21, в. 3, 278-281.

Roedder E., Weiblen P.W., 1970. Silicate liquid immiscibility in lunar magmas evidenced by melt inclusions in lunar rock. Science, v. 167, N 3918, 641-644

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО
ПРОЦЕССА ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

И. ИВАСАКИ, Т. ОДЗАВА, М. ИОСИДА, И. САНЕМАСА
ДЖ. ОССАКА, Т. ОМОРИ

Токийский технологический институт и Токийский Университет,
Токио, Япония

Введение

Многие крупные горячие источники в течение длительного времени непрерывно выносят на поверхность огромные количества термальных вод с высокими содержаниями многих компонентов [1]

При объяснении процессов образования горячих источников и изменения пород и минералов нужно принимать во внимание концентрацию отдельных компонентов в водах и массу изливающейся воды, а также питающие их источники. Было бы желательно изучить процессы взаимодействия термальных вод и пород (минералов) на пути их движения к поверхности Земли. С этой точки зрения было выполнено много модельных экспериментов [2] по образованию термальных вод и изменению пород в результате воздействия на них гидротермальных процессов. Однако, почти все из этих экспериментов по изучению процессов взаимодействия пород и вод являются исследованиями по методу фиксированных действующих масс (*batch method*). В природе различные вулканические и подземные воды (горячие источники) многократно взаимодействуют с определенной породой и время от времени со многими типами пород и почв, находящихся под землей или на ее поверхности. Поэтому большинство наблюдаемых природных явлений не может быть понято в деталях в результате таких исследований по методу фиксированных действующих масс. Концентрация компонентов в потоке воды должна резко или постепенно уменьшаться, при условии отсутствия в питающих источниках огромных количеств этих

компонентов по сравнению с их концентрацией в проточных водах [3]. В связи с этим была предпринята попытка применить динамические методы исследования каждого из процессов такого взаимодействия пород и горячих вод с целью детального объяснения каждой стадии природного гидротермального процесса. Некоторые из полученных результатов приведены в настоящей работе.

Экспериментальная часть

П р и б о р ы. Для настоящего исследования был использован прибор, показанный на рис. 1.

О б р а з ц ы п о р о д. Вообще для подобных исследований используются образцы различных пород, но в настоящей работе использованы тонкорастертые (24-32 меш) образцы андезитов района горячих источников Тамагаева. Химический состав тонкорастертого образца (24-32 меш) показан в таблице I.

Таблица I. Химический состав измененных пород

Компоненты	Первичная порода	Ех - 1	Ех - 2	Т - 9	Т - 8	Т - 7
SiO ₂	58,73	63,57	66,38	59,13	61,15	84,10
TiO ₂	0,55	0,76	0,81	0,64	0,69	0,95
Al ₂ O ₃	16,08	11,53	10,29	16,04	15,03	3,48
Fe ₂ O ₃	1,95	2,10	2,12	4,28	3,57	0,86
FeO	5,71	5,83	5,94	3,45	3,00	-
MnO	0,16	0,15	0,15	0,229	0,199	0,029
CaO	6,92	4,76	4,29	7,27	6,53	0,30
MgO	4,20	4,77	5,05	4,12	3,72	0,34
K ₂ O	1,12	1,24	1,47	1,31	1,35	0,55
Na ₂ O	2,56	2,38	2,20	2,48	2,20	0,41
P ₂ O ₅	0,13	0,02	сл.	0,10	0,09	0,07
H ₂ O ⁽⁻⁾	0,27	1,69	0,85	0,58	0,77	4,68
n. n. n.	0,90	0,95	1,01	0,87	2,26	5,76
Сумма	99,28	99,75	100,56	99,84	100,47	99,31

Ех - 1,2: эксперимент ; Т - 7 - Т - 9 природная луковичная текстура

Методы анализа. В настоящем исследовании разбавленные растворы соляной кислоты (около 0,1N) пропускались с низкой скоростью (4,7 и 4,4 мл/мин) при температуре $86 \pm 0,5^\circ\text{C}$ через слой (толщиной около 4 см и 2 см) тонкорастертых образцов (весом около 50 г и 25 г). Фильтраты собирали в приемники в течение десяти минут после каждого часа эксперимента. Содержание SiO_2 , Al_2O_3 , суммарного Fe , Ca , Mg , Na и K в каждой порции фильтрата определялось соответствующими химическими методами [4]. Химический анализ нерастворенного остатка также выполнялся обычным методом [4].

Результаты и их обсуждение

Соотношение между концентрацией компонентов в растворах и временем взаимодействия - кривая растворения. На рисунке 2 показаны некоторые из полученных кривых растворения. Установленные в растворах концентрации компонентов возрастают со временем и достигают максимальных содержаний (вплоть до 650 ppm) (табл. 2), с разной скоростью (от менее чем 20 минут до нескольких часов). Далее их концентрации понижаются быстро (Fe , Ca) или постепенно (Na , K , SiO_2 , Al , Ca) в зависимости от природы пород и растворов.

Таблица 2. Максимальные концентрации каждого компонента и время их достижения

Компоненты	SiO_2	Al^{3+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Fe	Mg^{2+}
Концентрации	550	314	344	40	10	650	71
Время (час)	1,0- 1,1	2,0- 2,1	0,1- 0,2	5,0- 5,1	1,0- 1,1	0,1- 0,2	0 - 0,1

Следовательно, с течением времени различие между концентрациями компонентов в растворах, по-видимому, увеличивается.

Количество растворенных компонентов. Количество компонентов, растворяющихся в

потоке воды за время реакции может быть оценено исходя из кривой растворения (рис. 2) и времени протекания реакции. Обычно в условиях такого эксперимента количество растворенных компонентов, содержащихся в породах в больших количествах, превышает концентрацию компонентов, характеризующихся более низкими содержаниями.

Природа растворения компонентов. Коэффициенты растворения компонентов, показанные в табл. 3, характеризуют относительную тенденцию растворения в данном растворе и являются средними значениями за полное время реакции. Однако, как будет видно из рис. 2, поведение отдельных компонентов пород при растворении имеет собственную характеристическую природу. Следовательно, химические свойства растворов и остаточных пород, образующихся на каждой стадии гидротермального процесса, постепенно изменяются в соответствии с длительностью времени реакции, даже если раствор, воздействующий на породу, имеет постоянные химические свойства. Последовательность убывания коэффициентов растворения на каждой стадии реакции, рассчитанных по данным рис. 2 и таблицы 3, показана в таблице 4.

Таблица 3. Количество растворенных компонентов

Образец: 50, 23 г. Раствор: 0,1 N HCl

Длительность реакции: 29 часов.

	Количество растворенных компонентов (мг)	Коэффициент растворения растворенное количество к-во компонента в породе
SiO ₂	2970	0,1%
Al	1600	0,4%
Ca	1380	0,6%
Fe	390	0,1%
Na	360	0,4%
K	44	0,1%
Всего		0,2%

Таблица 4. Соотношение коэффициентов растворения отдельных компонентов

Время реакции	
0-1 час	$Fe > Ca > Al > Na > K \approx SiO_2$
1-5 часов	$Ca > Al > Na > Fe > K \approx SiO_2$
5-13 часов	$Ca > Al > Na > K \approx SiO_2 > Fe$
13 часов	$Ca > Na > Al > SiO_2 > K > Fe$

Концентрация компонентов в потоке воды зависит от многих факторов, таких как химическая природа компонентов и минералов пород и самих вод, а также от содержания компонентов в породах, массы пород, скорости течения и т.д. При заданных условиях опыта (0,1 N HCl, $86 \pm 0,5^\circ C$, скорость течения 4,7 мл/мин) получены следующие результаты.

Кальций и натрий обладают одинаковыми свойствами и становятся более растворимыми по сравнению с другими компонентами в процессе взаимодействия вод с породами. Напротив, кремнезем, алюминий и калий становятся трудно растворимыми по мере увеличения времени взаимодействия. Железо на первой стадии реакции является наиболее растворимым компонентом, по наиболее труднорастворимым на поздних стадиях этих реакций. За время реакции около 30 часов навеска в 50,23 г тонкорастертого (24-32 меш) образца андезитов из термальных источников Тамагава потеряла около 8 г вынесенных потоком горячего раствора ($86 \pm 0,5^\circ C$, скорость протекания 4,7 л/мин).

На основании полученных результатов легко понять, что химические составы растворов и остаточных пород, установленные на каждой стадии, направленно изменяются с течением времени в ходе реакции, даже если вода, одного и того же типа реагирует непрерывно и многократно с одной и той же породой. Обычно растворы, образованные таким образом, будут передвигаться к поверхности земли, взаимодействуя с различными породами и прочими материалами на пути движения к поверхности и направленно изменять свою химическую природу в результате таких взаимодействий. Остаточные породы также могут реагировать с различными растворами и изменять свою природу с

течением времени. В частном случае продукты изменения обладают луковичной текстурой (*onion structure*) [5], характеризующейся проявлением многих стадий изменения в одном и том же участке; такой случай наблюдался в термальных источниках Тамагава. Считают, что их образование обусловлено взаимодействием между андезитами, кислыми горячими водами источника ($pH = 1$) и вулканическим газом. Эти реакции изменения могли протекать от периферии к центру. Как видно из таблицы I образец T_9 , взятый в центре колонки измененных пород, представляет собой почти свежую породу, а T_8 и T_7 , из периферической части, очевидно являются продуктами изменения. Результаты эксперимента, представленные в табл. I, показывают, что содержания SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , MgO и K_2O увеличиваются в результате реакций взаимодействия, а Al_2O_3 , CaO , Na_2O и P_2O_5 уменьшаются по сравнению с исходной породой.

Результаты этих экспериментов согласуются с тем, что было получено при изучении измененных пород (T_9 и T_8 в таблице I) из района термальных источников Тамагава за исключением Fe_2O_3 , FeO и MgO . Представляется, что эти различия вызваны различиями в условиях эксперимента и в природе (например, изменение под действием вулканического газа и H_2SO_4 в термальных источниках Тамагава).

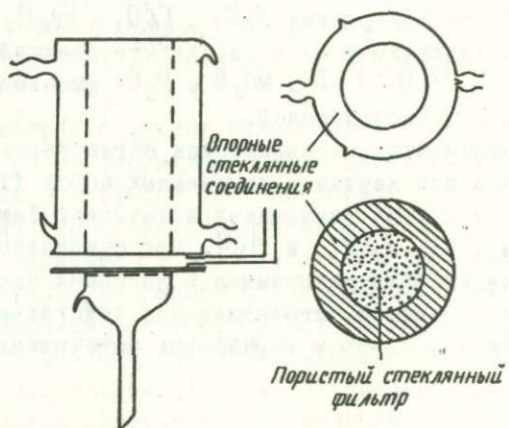
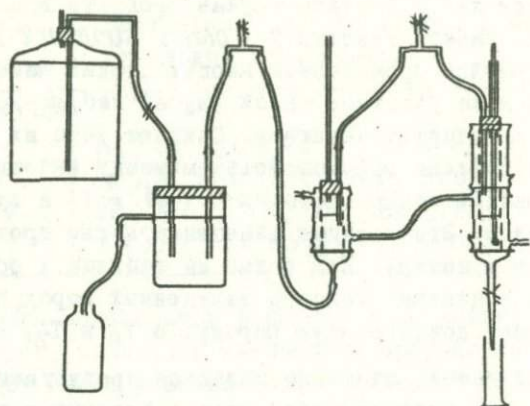


Рис. I

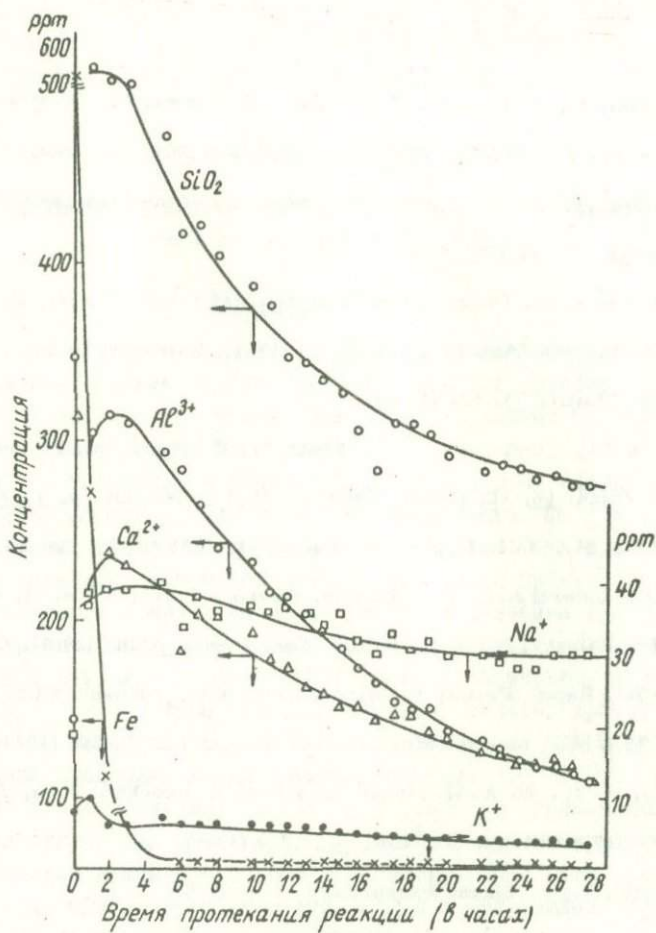


рис. 2

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1) Iwasaki, I., T. Katsura, T. Tarutani, T. Ozawa, M. Yoshida, M. Hirayama, M. Kamada: "Geochemical Studies on Tamagawa Hot Springs" in E. Minami: "Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs" P. 7 (1963)
- 2) Spitzuin, V. I., Chem. Zentralblatt II, 2442 (1927); Piggot, C. S., H. E. Merwin, Am. J. Sci., 23, 49 (1932); Kurbatov, I. D., J. Phys. Chem., 33, 521 (1934);
Iwasaki, I., T. Murakami, J. Chem. Soc. Japan, 66, 106 (1946); Khitarov, N. I., Geokhimiya, 1957, 492; Kamiya, H., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1731 (1960); Hataye, I., Repts. Liberal Arts, Sci. Faculty, Shizuoka Univ., 3 (No. 1), 41 (1960); Oosaka, J., Bull. Volcan. Soc. Japan, 5, 145 (1961); Chiba, S., Sci. Repts. Faculty of Educ. Liberal Arts, Fukushima Univ., 11, 19 (1962), Mahon, W. A. G., N. Z. J. Sci., 10, 206 (1967); Ellis, A. J., W. A. G. Mahon, Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 519 (1967); Ellis, A. J., *ibid*, 32, 1350 (1968), etc..
- 3) Iwasaki, I., J. Chem. Research, 8, 1-42 (1950).
- 4) Iwasaki, I., "Introduction to Analytical Chemistry" (1953); Experimental Chemistry" vol. 14 (1958).
- 5) Iwasaki, I., M. Hirayama, T. Katsura, J. Oosaka, M. Kamada, H. Matsumoto, Bull. Volcanol. 27, 65 (1964).

ВЫСОКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ЛИТИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ В ВОДАХ
ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ, ОТЛОЖЕНИЯХ ИСТОЧНИКОВ И
ЗАЛЕЖАХ БУРЫ В ДОЛИНЕ ПУТА, КАШМИР (ИНДИЯ)

А.Н. ЧОУДРИ, В.К. ГАНДА

Центральная химическая лаборатория, Геологическая
служба Индии, Калькутта, Индия

Введение

Средние содержания лития, рубидия и цезия в породах весьма низкие. Ранкама и Сахама (1949) приводят средние содержания этих элементов в изверженных породах, равные 65,310 и 7 ppm соответственно, Виноградов (1962) указывает для них еще более низкие значения, а именно 32,150 и 3,7 ppm соответственно. Согласно Хорстману (1957) среднее содержание Cs в кислых вулканических породах около 3-10 ppm. Недавно Шатков и Гуцин (1969) определили содержание цезия в некоторых кислых вулканических стеклах и привели аномально высокое значение 1700 ppm.

Содержание этих элементов в природных водах весьма мало, для главных рек мира Морозов (1970) приводит значения, меньшие 0,01 ppm. Для вод термальных источников, однако, приводились относительно более высокие содержания лития, так что Уайт (1957) даже предложил использовать отношение Li / Na как индикатор присутствия ивенийных вод; Cs в действительности был открыт Бунзенем и Кирхгофом (1960) при спектроскопическом анализе концентратов вод источников; Rb был также определен ими. Однако имеющаяся информация о содержании Rb и Cs в водах термальных источников скудна. Спектрографический анализ сухого остатка некоторых вод горячих источников из Горанья, Трепча и Млаковаца выявил присутствие сравнительно высоких концентраций этих редких и относительно сильных щелочных элементов; эти значения составляют для Li 40-410 ppm, для Rb 10-100 ppm и для Cs 20-1200 ppm (Milorad, 1969, Milorad and Milorad, 1969). В недавних исследованиях

авторов настоящей работы по геохимии термальных источников долины Пуга (Кашмир, Индия) относительно высокие концентрации Li , Rb и Cs были установлены не только в водах источников, но также и в ассоциирующих с ними отложениях источников и залежах бурь. В данной работе коротко описаны эти наблюдения и осуждены некоторые геохимические аспекты полученных данных.

Экспериментальная часть

Воды двенадцати термальных источников, собранные в 2-литровые полиэтиленовые бутылки, были проанализированы на содержание Li , Rb и Cs методом атомной абсорбции. Тем же методом были проанализированы десять образцов отложений источников и двенадцать образцов бурь после их предварительного разложения HF и H_2SO_4 . Чтобы исследовать относительную абсорбцию этих элементов кремнистыми и глинистыми материалами было определено также содержание Li , Rb и Cs в горячих водных вытяжках. Каждое измерение сопровождалось холостым опытом.

Полученные результаты и их обсуждение

В таблицах I-3 приведены концентрации Li , Rb и Cs в водах горячих источников, отложениях источников и залежах бурь из долины Пуга. Указано также, какая часть этих элементов экстрагируется горячей водой.

Обсуждение результатов

Из таблицы I видно, что средние содержания редких щелочей в водах источников составляют для Li - 5,9 ppm, Rb - 0,9 ppm и Cs - 10,5 ppm. Эти соотношения приблизительно равны обратным величинам содержаний этих элементов в изверженных породах (Виноградов, 1962). Как указывалось ранее, подобные соотношения были получены югославскими авторами при спектрографическом исследовании сухих остатков вод горячих источников (Milorad and Milorad, 1969). Однако, значения, приводимые авторами настоящей статьи, получены при непосредственном анализе воды источников долины Пуга и они показывают более значительное

обогащение исследованных вод редкими щелочами. Отношение Cs / K в водах источников свидетельствует об их более чем 1300-кратном относительном обогащении Cs по сравнению с изверженными породами. Эти воды обогащены Cs по отношению к K всего лишь 2,7 раза. Установленные содержания этих редких щелочных металлов в водах источников подтверждаются также анализом отложений, ассоциирующих с этими источниками. Эти отложения образовались либо в результате осаждения суспензированного материала, механически переносимого водами источников, либо в результате химического осаждения, вызванного охлаждением и понижением давления. Они состоят главным образом из кремнезема, глиноземистого (глинистого) и карбонатного материала в различных соотношениях. В ходе процессов отложения, а также при продолжающемся излиянии воды эти отложения частично адсорбировали рассматриваемые щелочные металлы из вод источников. Интересно отметить, что отложения источников обычно характеризуются наибольшими концентрациями цезия и наименьшими содержаниями Li (табл.2).

Месторождения буре долины Пуга тесно ассоциируют с термальными источниками. Содержания редких щелочей в образцах буре приведены в таблице 3. В них были установлены максимальные содержания Li - 4500 ppm, Rb - 350 ppm и Cs - 2150 ppm. Эти образцы сырья содержат различные количества буре. Примеси представлены глинистыми и кремнеземистыми веществами, которые адсорбируют редкие щелочи. Это можно видеть из различия в содержаниях щелочей, полученных при экстракции водой и при кислотном разложении. Как и следовало ожидать из общих соображений, Rb и Cs имеют тенденцию к более сильной адсорбции. Обогащение Li может быть связано с более низкой растворимостью его солей и соосаждением с солями натрия.

Обогащение термальных вод и ассоциирующих залежей буре редкими щелочами может быть объяснено, исходя из хорошо известного геохимического поведения щелочных металлов. Геохимия этих щелочных металлов обычно определяется их сильной электроположительностью, летучестью, относительно большими размерами ионных радиусов (особенно для более тяжелых щелочных металлов). Эти свойства приводят к обычно наблюдаемому обогащению редкими щелочами продуктов последних стадий магматической кристалли-

зации. Относительные различия в геохимическом поведении среды редких щелочей определяются размерами их ионных радиусов. Li ассоциирует в некоторой степени с ионами Mg^{++} и Fe^{++} , тогда как Rb тесно ассоциирует с K в силикатных минералах. Летучесть редких щелочей, особенно их хлоридов, может приводить к сильному обогащению этими элементами вулканических эманаций, причем максимальная летучесть цезия может явиться причиной его наибольшей относительной концентрации. Геохимия редких щелочей в растворах и осадках определяется высокой растворимостью солей этих элементов и преимущественной адсорбцией Rb и Cs глинистыми и другими вторичными силикатными минералами. Все эти геохимические характеристики редких щелочей могут привести к значительному обогащению и несомненным обратным соотношениям концентраций редких щелочей в продуктах поздних стадий магматической активности по сравнению с их распространенностью в земной коре. Для термальных источников долины Пуга существуют также другие доказательства, указывающие на ассоциацию магматической активности с термальными источниками. Синха (1971), например, приводил очень высокий геотермальный градиент $1,56^{\circ}C$ на метр в районе термальных источников долины Пуга. Высокие содержания летучих элементов, таких как F, Cl, B были приведены Чоудри и Ганда (неопубликованные данные) для вод термальных источников из этого района. Значительное обогащение Li и Rb, Cs установленное авторами в данной работе, служит дополнительным веским геохимическим доказательством, поддерживающим представления о связи поздних стадий магматической активности с термальными источниками.

Таблица I

Сравнение средних содержаний щелочных металлов в водах термальных источников и изверженных породах (в ppm)

Элемент/отношение	Вода источников долины Пуга ^{x/}	Изверженная порода ^{x/}	Относительное обогащение ^{xx/}
Na	588	25000	-
K	57	25000	-
Li	5,9	32	-
Rb	0,9	150	-
Cs	10,5	3,7	-
K/Na	0,097	1,0	0,097
Li/K	0,010	0,00128	7,81
Rb/K	0,0158	0,00600	2,63
Cs/K	0,1842	0,00014	1315,7
Li/Rb	0,1525	0,2133	0,71
Cs/Rb	11,67	0,0247	472
Cs/Li	1,78	0,1156	15,4

^{x/} Данные из работы Виноградова (1962)

^{xx/} Весовое отношение элементов в воде термальных источников, деленное на соответствующее отношение в изверженных породах.

Таблица 2

Содержание редких щелочных металлов в отложениях
источников долины Пуга (в ppm)

Элемент	3	8	II	I8	Образец №		28	30	48	49
					20	26				
Li	26	28	115	49	145	28	46	16	565	9,5
Rb	150	150	170	130	70	160	110	140	60	240
Cs	540	900	3530	2550	650	1900	1200	1650	1100	90

Содержание редких щелочных металлов в отложениях
буры долины Пуга, Кашмир

Таблица 3

№ образца	Li		Rb				Cs			Cs/Rb	Cs/Li
	a	b	a/b	a	b	a/b	a	b	a/b		
P _s 13	4000	3800	0,95	83	78	0,95	525	500	0,95	6,3	0,131
P _s 49	2180	2150	1,0	150	52	0,35	525	250	0,48	3,5	0,246
P _s 41	1870	1870	1,0	80	52	0,65	525	325	0,62	6,6	0,281
P _s 62	4000	3800	0,95	79	52	0,66	375	225	0,60	4,7	0,094
P _s 94	550	330	0,60	350	140	0,40	2150	1175	0,55	6,1	3,91
P _s 43	2350	2350	1,0	215	145	0,67	1095	725	0,66	5,1	0,466
P _s 50	2410	2320	0,96	190	115	0,61	480	350	0,73	2,5	0,199
P _s 60	3480	3100	0,89	110	50	0,46	455	270	0,59	4,1	0,131
P _s 90	4500	4500	1,0	135	135	1,0	575	470	0,82	4,3	0,128
P _s 92	3750	3500	0,93	163	135	0,83	340	325	0,74	2,7	0,117

- а) общее содержание элемента, полученные в результате кислотного разложения
б) результат выщелачивания горячей водой.

И Н Т Е Р А Т Ы П А

- Bunsen R., Kirchoff G., 1860. Phil. Mag(4),20,p.97
- Horstmann E.L., 1957. The distribution of Li, Rb, Cs in igneous rocks and sedimentary rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, v.I2
- Milorad A., 1969. Cesium and other alkali elements in thermal springs of Gornja Trepcia and Mlakovak termal springs. Rad. Inst. Geol.-Rud. Istraz. Inspit. Nukl. Drugish. Miner. Sirovina, v.6, pp. 243-247. C.A. 1971, v.74, p. 139, 5704
- Milorad A., Milorad T., 1969. Geochemical and geological features of the thermal springs of Gornja Trepcia. Rad. Inst. Geol.-Rud. Istraz. Inspit. Nukl. Drugish. Miner. Sirovina, v.6, pp.235-242. C.A. 1971, v.74, p.139. 5703
- Morosov N.P., 1970. The geochemistry of alkali metals in river. Geochemistry International, v.6, pp. 585-594
- Rankama K., 1949. Geochemistry. The University of Chicago Press, pp. 422-442.
- Shatkov G.A., Guschin Ye.N., 1969. High cesium content of acid volcanic glasses. Geochemistry International, pp. II52-II54, v. 6
- Sinha B.P.C., 1971. Geochemistry of the thermal springs of the Puga valley, Ladakh. Proc. 58 th Ind. Sci. Cong., part III, p.264-265
- Vinogradov A.P., 1962. Mean element contents of the main types of crustal igneous rocks. Geochimiya, N I
- White D.E., 1957. Thermal waters of volcanic origin. Bull. Geol. Soc. Amer., v.68, pp. 1637-1658

КОНЦЕНТРАЦИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ И УСЛОВИЯ ИХ ОСАЖДЕНИЯ

Н.Н.БАРАНОВА, Т.М.СУЩЕВСКАЯ

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского
АН СССР, Москва, СССР.

Прямое определение концентрации рудных элементов в гидротермальных растворах представляет трудную и нерешенную задачу. Попытки их определения в растворах и осадках включений в минералах предпринимались давно, однако, большая часть имеющихся в литературе данных носит лишь качественный характер. Критическое рассмотрение наиболее достоверных из них свидетельствует о наличии заметных и иногда значительных концентраций рудных элементов в гидротермальных растворах. Так, Pb и Zn установлены в растворах включений в горном хрустале Воьлини (Мирочников, 1968), а Cr , Ti , Fe , Cu , Zn в осадках, выпавших во включениях в кварце и топазе (Доломанова, Лидер и др., 1968, Элинсон, Лидер и др. 1969).

Количественные данные по концентрации рудных элементов в растворах включений (Cu , Zn , Mn) получены Дж.Чаманским с соавторами (Czamanske, Roedder et al, 1963), а позже Пачнером и Холландом (Puchner, Holland, 1966). В обеих работах водные вытяжки малого объема из фиксированных групп включений анализировались нейтронно-активационным методом. Полученные данные (табл. I) варьируют в довольно широких пределах (от < 1 мг/л до г/л), что неудивительно, как из-за их единичности (6 проб), так и из-за того, что они отобраны с двух различных месторождений.

Определение Zn и Cu в растворах включений в барите, флюорите и кварце полиметаллических жил в известняках (атомно-абсорбционным методом) позволило установить следующие пределы: Zn - 10-1040 мг/л, Cu - до 350 мг/л. (Punkney, Haffty, 1970).

Использование высокочувствительного и точного метода анализа (амальгамная полярография с накоплением) позволило определить концентрацию таких рудных элементов, как Cu , Pb , Ag в водных вытяжках из включений в кварце оловорудных и оловопо-

лиметаллических месторождений (Сущевская, Сняжкова и др., 1970). Особое внимание в нашей работе было обращено на контроль чистоты условий приготовления и анализа проб, а также отбору материала, чтобы можно было ответить на вопрос — каков верхний предел, какова "рудная" концентрация изучаемых элементов в гидротермальных растворах. Поскольку ранее была детально изучена минералогия этих месторождений, определены температуры декрепитации и гомогенизации и состав включений в кварце рудных зон и жил (Сущевская, 1971) мы имели возможность определения концентрации рудных элементов для различных отрезков процесса минералообразования. Установлено (табл.2), что концентрация Cu , Pb , Ag в растворах включений в рудоносном кварце находится в интервале $10^{-1} - 10^{-3}$ г/л ($10^{-3} - 10^{-5}$ г-ион/л). Верхний предел соответствует максимальной концентрации рудного элемента до его осаждения, нижний — после осаждения основной массы рудного минерала. Эти цифры в целом по нашему мнению согласуются с данными, полученными другими авторами по включениям, а также с данными по высокотемпературным металлоносным водам (табл.2). Все имеющиеся данные укладываются в пределы, которые установлены и в нашей работе — $0,001 - 0,1$ г/л. Печнер и Холланд также считают, что столь низкие содержания Cu и Zn , какие можно ожидать в растворе по данным их определений ($< 1 - 10$ мг/л), очевидно, объясняются более поздним отложением кварца по отношению к раствору, из которого осадилась пирит, сфалерит и другие сульфиды, то-есть в данном случае авторы получили нижний предел концентрации. Величина верхнего предела, равная $\sim 0,1$ г-ион/л, при которой начинается образование собственной минеральной фазы или во всяком случае может начаться при выполнении других необходимых условий осаждения, подтверждается данными по концентрации некоторых редких элементов в гидротермальных растворах. Так, концентрации бора и лития в растворах включений в кварце достигают целых г/л до осаждения турмалина и циннвальдита и снижаются до $0,01$ г/л после осаждения основной массы этих минералов в жилах и околожилных метасоматитах (Сущевская, 1971_а, 1971_б).

Анализ конкретных данных по составу металлоносных гидро-

термальных растворов показывает, что металлы в таких растворах могут существовать в форме Cl , F , CO_3 , SO_4 , HS и OH -комплексных ионов и смешанных ионов. В связи с тем, что по формам переноса свинца было проведено специальное исследование (Баранова, 1971), то именно на этом примере возможно достаточно подробно рассмотреть вопрос о формах нахождения рудных элементов в гидротермальных растворах.

Хлоридные комплексы. Концентрация ионов хлора, равная в среднем 0,45 г-ион/л и ионная сила минералообразующих растворов, не превышающая 0,6-1 М, обуславливают преимущественное существование хлоридного комплекса свинца состава $PbCl^+$ (Мионов, Кульба и др., 1963). Термодинамический расчет изменения константы устойчивости комплекса $PbCl^+$ от температуры, проведенный на основании последних работ (Наумов, Рыженко и др., 1971), позволил показать увеличение устойчивости комплекса $PbCl^+$ с увеличением температуры. Получены следующие значения pK_{PbCl^+}

$t^{\circ}C$	25	100	200	300
pK	1,58	2,44	3,69	5,00

Фторидные комплексы. Данные по содержанию фтора в гидротермальных высокотемпературных рудоносных растворах, в среднем 0,1 г-ион/л, и общий солевой фон 0,6-1 М позволяют показать, что в таких концентрационных условиях преобладающим является комплексный ион PbF^+ (Талипов, Кутумова, 1956, Connick, 1958). Из-за отсутствия термодинамических данных для иона PbF^+ невозможно рассчитать температурное изменение его константы. Но, учитывая, что галоидные комплексы свинца располагаются в ряд: $I > Br > Cl > F$ и что последовательность мест в этом ряду сохранится, по-видимому, и при повышенных температурах, можно полагать, что комплекс PbF^+ должен быть по устойчивости близок к $PbCl^+$.

Карбонатные комплексы. Экспериментальное исследование комплексообразования свинца в карбонатных растворах при повышенных температурах показало, что свинец в таких растворах находится в форме нейтрального карбонатного комплекса состава $PbCO_3^0$, устойчивость которого увеличивается с увеличением

температуры (Баранова, 1968, 1971). Получены следующие значения константы устойчивости:

Т°С	25	100	200	300
рК _{PbCO₃} ⁰	10,0	10,0	10,9	12,3

Гидроксильные комплексы. Концентрация свинца в рудоносном растворе и величина рН делают невозможным образование сложных полиядерных комплексов и обеспечивают существование только одного гидроксильного комплекса состава $PbOH^+$ (Fau-cherrv 1954; Olin, 1960; Pajdowski, 1962; Rene, 1964). Отсутствие экспериментальных и термодинамических данных по гидроксильным комплексам свинца при повышенных температурах привело к необходимости оценки изменения константы устойчивости

$PbOH^+$ с увеличением температуры по аналогии с другими металлокомплексами (Рыженко, Наумов и др., 1967). С известной долей осторожности можно предположить, что прочность гидроксильного комплекса $PbOH^+$ является наименьшей при 200°С (рК $PbOH^+ \sim 10^6$) и возрастает при дальнейшем увеличении температуры.

Гидросульфидные комплексы. Критический обзор литературных данных по изучению растворимости сульфида свинца в сероводородсодержащих растворах при различных температурах (Хемли, 1954; Anderson, 1962; Ramberge, Barnes, 1963; Хелгесон, 1967; Ходаковский, 1966; Vucotić, 1961; Хитаров, Козинцева, 1962) показывает, что свинец в таких растворах образует гидросульфидные комплексы состава $PbHS^+$, $Pb(HS)_2$ и $Pb(HS)_3$. Для комплексов состава $Pb(HS)_2$ и $Pb(HS)_3$ установлен характер изменения констант устойчивости с изменением температуры.

$$pK \quad Pb(HS)_2 = \frac{8299,1}{T} - 25,94 + 0,453 \cdot T$$

$$pK \quad Pb(HS)_3 = \frac{18414,2}{T} - 79,53 + 0,117 \cdot T$$

Сульфатные комплексы. Концентрация $SO_4^{2-} < 5 \cdot 10^{-2}г$ -ион в рудоносных растворах может обеспечить, по-видимому, существование только комплекса $PbSO_4^0$. Его устойчивость должна увеличиваться с температурой, но незначительно, что следует из данных о характере изменения произведения растворимости $PbSO_4$ (Ходаковский, 1966) с температурой и данных о раство-

римости сульфата свинца при 25–350° (Козинцева, 1962).

Смешанные комплексы. Сложный состав гидротермальных растворов дает основания полагать возможность образования в них смешанных комплексов металлов, в том числе и свинца. Допускается существование гидросульфидно-хлоридных и карбонатно-гидроксильных комплексов (Говоров, Благодарева и др., 1966). Полученные нами данные об образовании карбонатно-хлоридных комплексов свинца и величина их константы устойчивости, несколько большей, чем у карбонатных комплексов, позволяет сделать вывод о возможной значительной роли этих комплексов в переносе свинца гидротермальными растворами (Баранова, 1968).

Располагая данными о составе растворов, их температуре, рН, концентрации свинца и сероводорода, а также данными по константам устойчивости всех возможных комплексных ионов свинца (или другого металла) легко показать соотношение между ними при различных конкретных условиях.

Нахождение рудообразующих элементов в гидротермальных растворах в форме различных комплексных соединений оказывает влияние на условия осаждения металлов в виде сульфидов.

Показано, что при 25°С для осаждения сульфида Рв из хлоридно-фторидно-сульфатного раствора, содержащего $5 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л Рв, необходима концентрация H_2S , равная $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л при рН 10; из углекислых растворов при той же концентрации свинца осаждение PbS происходит при концентрации H_2S $3,3 \cdot 10^{-3}$ мол/л, что связано с разрушением карбонатных комплексов, значительно более прочных, чем хлоридные, фторидные или сульфатные. При 100°С из растворов хлоридного состава осаждение PbS происходит при концентрации H_2S $1,6 \cdot 10^{-4}$ мол/л. Расчет показывает, что с дальнейшим увеличением температуры концентрации H_2S , необходимом для осаждения вышеуказанных концентраций Рв, возрастает.

Таблица I

Концентрация Pb, Cu и Ag в растворах включений в кварце

№	Краткая характеристика	H ₂ O %	Cu		Pb		Ag	
			г/л	моль/л	г/л	моль/г	г/л	моль/л
925	Кварц из безрудной минерализованной зоны Левосилинской	0, II	0,080	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,041	$1,2 \cdot 10^{-4}$	не опр.	-
625	Кварц из богатой Sn-Pb минерализованной зоны Северной	0, I7	0,021	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,022	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,003	$2,9 \cdot 10^{-5}$
I388	Кварц из минерализованной зоны Ягодной с богатым Sn-Cu оруденением	0,47	0,176	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,014	$6,8 \cdot 10^{-5}$	<0,00005	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
57	Кварц дорудный из оловянно-полиметаллического Смирновского месторождения	0,30	0,050	$7,9 \cdot 10^{-4}$	0,006	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,002	$1,8 \cdot 10^{-5}$
2006	Кварц жильный полиметаллического месторождения Эльбрус	0,31	0,005	$7,6 \cdot 10^{-5}$	0,003	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,188	$1,7 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

Концентрация рудных элементов в растворах включений в минералах некоторых месторождений и рассольных термальных подземных водах, г/л

Образец	Mn	Cu	Pb	Zn	Ag	Литература
Кварц из $Cu - Pb - Zn - Ag$ -месторождения	0,62	0,06	не опр.	0,41	не опр.	} Szamanske Roedder et al, 1963
Флюорит из флюоритового месторождения	0,57	0,15	не опр.	0,33	не опр.	
Кварц полиметаллического месторождения в известняках (4 образца)	0,47- 0,160	<0,001- <0,011	не опр.	<0,011- <0,260	не опр.	Puchner, Hol- land, 1966.
Флюорит, кварц и барит из рудных жил полиметаллического месторождения (12 образцов)	не опр.	до 0,35	не опр.	0,01- -1,04	не опр.	Pinckney, Haffty, 1970
Ниландский $Na-Ca - Cl$ рассол, $T \approx 300^{\circ}C$ (Южная Калифорния)	0,95- -1,370	<0,002- -0,003	0,080	0,500	0,001	White, 1965
Челекенский $Na-Ca-Cl$ рассол, $T=58-75^{\circ}C$ (Туркмения)	0,011- 0,050	0,0013- 0,0083	0,002- 0,0077	0,0024	не опр.	Лебедев, Никитина, 1968
Арма, $Na - K - Ca - Cl$ рассол, $T=94^{\circ}C$ (Япония)	0,042	0,0001	0,0004	0,0002	не опр.	White, 1965.

Л и т е р а т у р а

- Anderson A.M., 1962. The solubility of PbS in H₂S-water solutions. Econ. Geol., 57, 809-828
- Баранова Н.Н., 1968. Физико-химическое исследование карбонатных комплексов свинца в связи с изучением условий переноса и отложения в гидротермальном процессе. Диссертация.
- Баранова Н.Н., 1971. Физико-химические условия переноса свинца в гидротермальном процессе. В сб. Геохимия гидротермального рудообразования, ред. В.Л.Барсуков, Наука, Москва, 173-196.
- Vucotic S., 1961. Contribution à l'étude de la solubilité de la galène, de la blende et de chalcopirite dans l'eau en présence d'hydrogène sulfure entre 50 et 200°C. Bull. bureau. rech. geol. et min., 3, II
- Говоров И.Н., Благодарева Н.С., Мукосеева З.Л., 1966. Роль карбонатов и галогенидов щелочей в гидротермальном переносе свинца и цинка. В сб. "Геохимия и минералогия магматогенных образований" Отв.ред. И.Н.Говоров. Владивосток.
- Доломанова Е.И., Лидер В.В., Рожанский В.Н., Элинсон М.М., 1968. Рентгеноспектральное изучение элементарного состава ультрамикрорекристаллических фаз в газо-жидких включениях кварцев. В сб.: "Минералогическая термометрия и барометрия" т. I; отв.ред. Н.П.Ермаков, Наука, 281-290.
- Козинцева Т.Н., 1962. Изучение растворимости сульфата свинца в растворах хлористого натрия в гидротермальных условиях. В сб. Труды шестого совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, ред. И.И.Цветков, Изд-во АН СССР, М., 112-116.
- Connick R.E., Paul A.D., 1958. The fluoride complexes of zinc, copper and lead ions in aqueous solution. J. Amer. Chem. Soc., 80, 2069

- Лебедев Л.М., Никитина И.Б., 1968. Особенности химического состава и рудоносность гидротерм Челекена. Докл. АН СССР, 183, 439-441.
- Миронов В.Е., Кульба Ф.Л., Федоров В.А., Тихомиров О.Б., 1963, Влияние анионного фона на образование хлоридных и нитратных комплексов свинца (П). ЖНХ, 8, 2536-2540.
- Мирочников И.И., 1968. Об изменчивости состава растворов жидких включений в горном хрустале и жильном кварце в зависимости от состава вмещающих пород. В сб.: "Минералогическая термометрия и барометрия", т. I, Отв. ред. Н.П. Ермаков, Изд-во Наука, 318-325.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л., 1971. Справочник термодинамических величин, М., Атомная энергия.
- Olin A., 1960. The hydrolysis of lead (II) in perchlorate medium. Acta Chem. Scand., 14
- Olin A., 1960. Studies on the hydrolysis of metal ions. 28. Application of the selfmedium method to the hydrolysis of lead (II) perchlorate solution. Acta Chem. Scand., 14, 814-822
- Pajdowski L., Olin A., 1962. Studies on the hydrolysis of metal ions. The hydrolysis of Pb^{2+} in $Mg(ClO_4)_2$ and $Ba(ClO_4)_2$ medium. Acta Chem. Scand., 16, 983-991
- Pinckney D.M., Haffty J., 1970. Content of zinc and copper in some fluid inclusions from Cave-in-Rock District, Southern Illinois. Econ. Geol., 65, 451-458
- Puchner H.F., Holland H.S., 1966. Studies in the Providencia area, Mexico. III. Neutron activation analyses of fluid inclusions from Noche Buena. Econ. Geol., 61, 1390-1398
- Ramberger S.B., Barnes H.L., 1963. Sulfide solubilities in synthetic ore solutions. Trans. Amer. Geophys. Union., 44, 116
- Rene H., 1964. Etude de l'hydrolyse de l'ion Pb^{2+} dans les solutions de perchlorate de sodium. Bull. Soc. Chim. France, 7

- Рыженко Б.Н., Наумов Г.Б., Гоглев В.С., 1967. Гидролиз ионов уранила при повышенных температурах. *Геохимия*, 4, 413-417.
- Суцезовская Т.М., Синякова С.И., Маркова И.В., 1970. Экспериментальные данные о концентрации некоторых рудных элементов в гидротермальных растворах. *Геохимия*, 6, 693-700.
- Суцезовская Т.М., 1971. Сравнительная характеристика химического состава оловоносных гидротермальных растворов. В об.: "Геохимия гидротермального рудообразования", ред. В.Л.Барсуков, Наука, М-ва, 35-60.
- Суцезовская Т.М., (1972, в печати). Рудные и редкие элементы в гидротермальных растворах. В об. трудов симпозиума по глубинным гидротермам: Отв. ред. С.Н.Набоко.
- Талинов Ш.Т., Кутумова О.Ф., 1956. Полярографическое изучение фтористых комплексов свинца. Докл. АН Узб. ССР, 8, 23.
- White D.E., 1965. Metal contents of some geothermal fluids. In: "Problems of postmagmatic ore deposition", v. II, Prague, 432-444.
- Taucherre J., 1954. Sur la constitution des ions basiques metalliques. *Bull. Soc. Chim. France*, I, I28-I42
- Хелгесон Г., 1967. Комплексообразование в водных растворах, М., Мир.
- Хемли Дж., 1954. Исследование растворимости сульфида свинца и ее связь с отложением руд. В об. "Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования", отв. ред. Л.И.Ольшанский, ИЛ., М.
- Хитаров Н.И., Козинцева Т.Н., 1962. Об устойчивости галенита в гидротермальных растворах. В об. "Экспериментальные

исследования в области глубинных процессов", отв. ред. Н.И.Хитаров. М., Изд-во АН, II7-II2I.

Ходековский И.Л., 1966. О гидросульфидной форме переноса тяжелых металлов в гидротермальных растворах. Геохимия, 8, 960-971.

Ходековский И.Л., Мишин И.В., Хогина В.В., 1966. О температурной зависимости произведений растворимости и некоторых пределах химического состава гидротермальных растворов. Геохимия, 7, 861-866.

Szamoske G.K., Roedder E., Burns F.C., 1963. Neutron activation analysis of fluid inclusions for copper, manganese and zinc. Science, 140, 3565, 401-403

Элинсон М.М., Лидер В.В., Рожанский В.Н., 1969. Содержание и форма нахождения редкоземельных элементов в кварце из грейзеновой зоны. ДАН СССР, т.187, № 4, 903-905.

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ГАЛЕНИТЕ НЕКОТОРЫХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАДАНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (БОЛГАРИЯ)

Г. ЭСКЕНАЗИ, Б. КОЛЬКОВСКИЙ, П. П. ПЕТРОВ

Софийский университет, София, Болгария

Маданское рудное поле находится в западной части Восточных Родоп. В его пределы входят около 30-ти свинцово-цинковых месторождений. Они приурочены к региональным разломам, которые пересекают допалеозойские гранитогнейсы и гнейсы с прослоями мраморов и амфиболитов. Реже эти разломы рассекают и палеогеновые брекче-конгломераты. По наиболее восточному из этих разломов размещены месторождения Сполука, Печинско, Страшимир и Лайковчукар, галенит которых в последнее время изучался нами (Эскенази и др., 1971). Остановимся на некоторых вопросах, связанных с элементами-примесями в галените: содержание, форма связывания, зональность распространения, связь между температурой и содержанием некоторых элементов-примесей.

Оруденение упомянутых выше месторождений жильное; только в месторождении Страшимир встречаются и метасоматические залежи среди т.н. третьего маданского мраморного горизонта. В рудах, в качестве основных минералов встречаются: кварц, галенит и сфалерит, а как второстепенные - пирит, халькопирит, арсенопирит, доломит, кальцит, серицит, хлорит. Редко обнаруживаются тетраэдрит, плагионит, фрейеслебенит, пираргирит, талнахит, гематит, родонит, барит. Только под микроскопом устанавливаются айкинит, матильдит, акантит, самородная сурьма, золото и др. Галенит принадлежит к двум генерациям. Вторая генерация обнаруживается очень редко и нижеприводимые данные относятся к галениту первой генерации.

Галенит месторождений Сполука и Лайков-чукар зернистый - максимальная величина зерен 4-5 мм. В месторождениях Печинско и Страшимир часто встречаются и хорошо ограненные кристаллы величиною 1-2 см, в некоторых случаях - 10 см. Габитус кристаллов кубо-октаэдрический, а в месторождении Страшимир - и таблитчатый (срастание по III).

Содержание элементов-примесей

Остановимся на содержании серебра, висмута, сурьмы и теллура по данным химических анализов 175-ти проб галенита. Число проб по месторождениям следующее: Сполука - 18, Печинско - 59, Страшимир - 69, Лайков-чукар - 22. Полученные результаты, в обобщенном виде, показаны в табл. I и на фиг. I.

Серебро. Оно содержится во всех исследованных пробах с концентрацией обычно в пределах сотых долей процента; только в 24% проб серебро составляет десятые доли процента. Меньше всего проб с повышенным содержанием серебра в месторождении Печинско.

Висмут. Распределение висмута по месторождениям весьма неравномерное. В месторождении Печинско висмут содержится только в 41% всех проб, при этом его концентрация обычно ниже 2 г/т. Галенит из остальных месторождений всегда обогащен висмутом, но его концентрация характеризуется значительной дисперсией (таблица I).

Сурьма. Аналогично серебру, сурьма тоже устанавливается во всех пробах. Ее содержание варьирует в пределах двух порядков - 0,0п %-0,п %. Между отдельными месторождениями выявляется существенная разница. Как видно из фиг. I, самое высокое содержание сурьмы характерно для галенита из месторождения Печинско. По сравнению с ним, средняя концентрация сурьмы в месторождениях Страшимир и Лайков-чукар в два раза меньше.

Теллур. Этот элемент устанавливается во всех пробах из месторождения Лайков-чукар, а в пробах из месторождений Страшимир и Сполука - соответственно 91% и 33%. Ни в одной пробе из месторождения Печинско теллур не обнаружен.

Данные, приводимые выше, свидетельствуют о том, что исследованные месторождения по отношению к элементам-примесям в галените сильно расходятся. В одну группу можно объединить месторождения Сполука, Страшимир и Лайков-чукар, галенит которых содержит повышенные концентрации всех четырех элементов. От них резко отличается месторождение Печинско, галенит которого обладает повышенными концентрациями сурьмы, он полностью лишен теллура, а висмут присутствует только в некоторых про-

Таблица I.

Содержание, дисперсия, стандартное отклонение и коэффициенты вариации для Ag, Bi, Sb и Te в галените

Месторождения, элементы	Частота встречаемости, %	Содержание			S ²	S	V%
		минимальное, г/т	максимальное, г/т	среднее, %			
Сполука							
Ag	100	189	3215	0,0777	0,00528	0,0727	93,6
Bi	95	I	19550	0,2699	0,29252	0,5408	200,3
Sb	100	118	9000	0,1269	0,03989	0,1997	157,4
Te	33	26(0)	155	0,0024	0,00002	0,0045	189,4
Печинско							
Ag	100	312	1536	0,0703	0,00061	0,0247	35,1
Bi	31	0,2	46	0,0001	1 · 10 ⁻⁸	0,0001	76,9
Sb	100	350	6700	0,1425	0,01457	0,1207	84,7
Te	0	0	0	0	-	-	-
Страшимир							
Ag	100	284	3439	0,0942	0,00415	0,0644	68,4
Bi	100	I	6914	0,1025	0,02310	0,1520	148,3
Sb	100	69	3050	0,0642	0,00359	0,0599	93,4
Te	91	10(0)	313	0,0089	0,00006	0,0078	88,5
Лайков-чукар							
Ag	100	203	5014	0,1333	0,02418	0,1555	116,7
Bi	100	I	8999	0,1722	0,09077	0,3012	174,9
Sb	100	77	3150	0,0542	0,00476	0,0689	127,1
Te	100	16	292	0,0139	0,00009	0,0097	70,0

бах и то в концентрации обычно ниже 2 г/т. Здесь и содержание серебра, по сравнению с остальными месторождениями, наиболее низкое. В то же самое время вмещающие породы, минеральный парагенезис, околорудные изменения, температура гомогенизации газовой-жидких включений в кварце, содержащем галенит, почти одинаковые. Почти одинаковым является и положение над уровнем моря месторождений Страшимир, Печинско и Лайков-чукар. Поэтому причину отмеченной выше разницы в содержании элементов-примесей в галените нужно искать вне перечисленных выше факторов. Может быть, большую роль сыграл кислотно-щелочной режим растворов. Существуют некоторые основания предполагать, что величина pH рудоносных растворов во время отложения галенинового парагенезиса в месторождении Печинско, по сравнению с остальными месторождениями, была наиболее низкой.

Формы нахождения элементов-примесей

Формы нахождения элементов-примесей в галените широко обсуждается в литературе (Вернадский, 1959; Годовиков, 1965; Иванов, 1966 и др.). Однако этот вопрос еще не получил полного и точного освещения. Для выяснения форм нахождения элементов-примесей в изученном нами галените были проведены следующие исследования:

1. Баланс атомных количеств элементов-примесей для 33 проб с различным содержанием элементов-примесей. При вычислениях имелось ввиду присутствие в галените минералов шапбахит, миаргирит и теллуровисмутит. Результаты показаны в табл. 2.

2. Вычисление корреляционных коэффициентов¹⁾. Кроме парных, вычислены еще и частные - тройные и четвертные коэффициенты корреляции (табл. 3).

3. Фракционное растворение. Навески из пяти специально подобранных проб галенита обрабатывались последовательно азот-

1) При статистической обработке данных использованы монографии Н. Бейли (1964) и К. Дёрфеля (1965).

Таблица 2.

Баланс атомных количеств

Месторождения и № пробы	Атомные количества элементов x 10 000				Избыток элементов после их связывания в виде шапоахита, мизаргирита и теллуровисмута	
	Ag	Bi	Te	Sb		
Сполука						
I	44	2	-	77	35	-
3	86	0,5	-	171	85	-
6	161	120	3	4	38	4
8	48	-	-	55	7	-
12	120	739	10	739	613	739
14	87	935	12	150	640	150
16	88	40	2	57	8	-
18	42	-	-	75	38	-
Печинско						
I	124	-	-	550	426	-
2	89	-	-	209	120	-
6а	60	-	-	108	38	-
10	142	2	-	130	12	-
23	58	-	-	526	467	-
26	45	-	-	254	209	-
59	70	-	-	116	46	-
Страшмир						
I	136	92	7	40	6	-
12	148	172	9	22	20	22
14	120	246	16	20	126	20
15	152	108	16	29	21	-
21	109	4	22	149	30	-
27	52	16	16	54	-	-
49	164	274	11	12	106	12
57	43	9	-	26	-	-
64	279	12	5	80	89	-
67	155	132	24	5	34	-
70	183	100	21	60	31	-

Продолжение таблицы 2

Месторождения и № пробы	Атомные количества элементов x 10 000				Избыток элементов после их связывания в виде шапбахита, миаргирита и телуровисмута
	Ar	Bi	Te	Sb	
72	245	210	21	58	15
74	315	241	11	16	65
81	86	-	2	108	22
Лайков- чукар					
3	19	20	14	63	55
7	309	312	17	16	16
8	343	430	23	6	87
14	44	17	12	73	38

Таблица 3
Коэффициенты корреляции для Ag, Bi, Sb и Te
в галените

	Сполука /18/1)	Печинско /55/	Страшимир/74/	Лайков чукар /17/
Ag, Bi	+0,507/2,35/2		+0,843/13,50/	+0,916/9,40/
Ag, Te	+0,453/2,03/		+0,510/5,10/	+0,246
Ag, Pb	-	-0,557/3,00/	-0,342/2,18/	-
Bi, Te	+0,976/18,21/		+0,648/7,31/	+0,598/3,07/
Bi, Sb	+0,599/2,99/		+0,225/1,96/	-0,319
Bi, Pb			-0,212	
Ag, Sb	+0,155	+0,336/2,60/	+0,0159	-0,432
Sb, Te	+0,608/3,06/		-0,088	-0,241
Ag, Pb, Bi	-		-0,592/4,34/	-
Ag, Bi, Pb	-		+0,730/6,41/	-
Ag, Bi, Te	+0,335		+0,784/10,79/	+0,989/26,4/
Ag, Sb, Te	-0,169		+0,071	-0,396
Bi, Sb, Te	+0,034		+0,372/3,42/	-0,225
Ag, Te, Sb	+0,458/1,99/		+0,513/5,10/	+0,162
Ag, Bi, Sb	+0,525/2,39/		+0,862/14,44/	+0,911/8,83/
Te, Bi, Sb	+0,964/13,99/		+0,688/8,07/	+0,566/2,74/
Sb, Te, Bi	+0,138		-0,314/2,83/	-0,065
Sb, Ag, Bi	-0,215		-0,332/3,10/	-0,368
Te, Ag, Bi	-0,222		-0,088	+0,411
Bi, Te, Ag	+0,973/16,32/		+0,471/4,56/	+0,420
Bi, Sb, Ag	+0,688/3,67/		+0,389/3,61/	+0,093
Te, Sb, Ag	+0,61/2,99/		-0,111	-0,154
Bi, Pb, Ag	-		+0,315	-
Ag, Bi, Sb, Te	+0,346		+0,818/12,06/	-
Ag, Sb, Bi, Te	+0,192		-0,383/3,52/	-
Ag, Te, Bi, Sb	-0,212		-0,217	-
Bi, Sb, Ag, Te	+0,024		-0,512/5,06/	-
Bi, Te, Ag, Sb	+0,956/12,28/		+0,565/5,81/	-
Sb, Te, Ag, Bi	+0,096		-0,303/2,69/	+0,101

1) Цифры в скобках означают число проб, для которых вычислен коэффициент корреляции.

ной кислотой с постепенно увеличивающейся концентрацией. После каждой обработки в фильтрате определялось содержание свинца, серебра и висмута. Результаты, вычисленные в процентах по отношению к общему количеству элементов, показаны на фиг. 2.

4. Под микроскопом исследовались 154 шлифа. Самые представительные из них изучались и рентгеновским микроанализатором х).

На основании полученных данных можно сделать вывод, что каждый из элементов-примесей имеет различные формы связи.

Серебро. 1. Серебро встречается в виде матильдита в месторождениях Страшимир, Лайков-чукар и Сполука (минерал обнаружен микроскопом и рентгеновским микроанализатором). Кроме того, связь между серебром и висмутом для этих месторождений очень сильна. При фракционном растворении изменение концентрации висмута и серебра иногда идет параллельно (фиг. 2). В 20-ти пробах отношение Ag/Vi соответствует этому отношению в матильдите. 2. В месторождении Печинско возможно присутствие серебра в виде миаргирита. В этом месторождении только сурьма и серебро содержатся постоянно и в более высоких концентрациях; корреляционная связь между ними положительна, хотя и не очень сильна. 3. Часть серебра замещает изоморфно свинец. На это указывает равномерное содержание серебра во всех пунктах некоторых из шлифов, которые исследовались рентгеновским микроанализатором. На присутствие серебра, изоморфно замещающего свинец, указывает и то, что при фракционном растворении, хотя и небольшая часть серебра, переходит в раствор одновременно со свинцом. Из баланса атомных количеств также видно, что очень часто остается избыток серебра и после связывания его в виде матильдита и миаргирита. 4. Часть серебра присутствует в виде доказанного под микроскопом акантита. На присутствие самостоятельного минерала серебра указывает также переход серебра в раствор независимо от свинца и висмута (для некоторых проб).

Висмут. 1. Доказано присутствие матильдита, айкинита, теллуровисмута(?). Кроме того, связь между висмутом и теллуrom очень сильна, а для месторождения Сполука она близка к

х) Определения сделаны на кафедре полезных ископаемых Московского университета Д.С.Бородаевым, за что авторы ему глубоко признательны.

функциональной. Для более точного определения характера этой связи были вычислены уравнения линейной регрессии. Оказалось, что найденные уравнения отражают связь между висмутом и теллуром только в пробах с максимальным содержанием этих элементов. Для проб с низким содержанием висмута и теллура отклонения между экспериментально найденными концентрациями и вычисленными по уравнениям очень большие. Это говорит о том, что самые высокие концентрации висмута и теллура обусловлены присутствием общего минерала, по-видимому, теллуровисмутита(?). З. Некоторая часть висмута включена изоморфно в решетку галенита. В одном образце из месторождения Сполука химическим методом установлено, что содержание висмута 1,55%. В шлифе из этого образца рентгеновским микроанализатором доказано содержание висмута порядка 1,8-1,9% во всех исследованных точках. Доказательством наличия изоморфного висмута является и избыток висмута при балансе атомных количеств, а также и параллельное выделение со свинцом при фракционном растворении.

Сурьма. Под микроскопом доказано присутствие самородной сурьмы и Δ -миаргирита(?). Избыток после связывания сурьмы в виде миаргирита не может быть обусловлен только присутствием самородной сурьмы, т.к. она наблюдается очень редко. Имея ввиду, что для сурьмы установлена отрицательная корреляция с теллуrom и серебром (м.Страшимир), можно думать, что сурьма образует и какой-нибудь самостоятельный минерал.

Теллур. Некоторое количество теллура входит в состав галенита с висмутом в виде теллуровисмутита(?). Но теллур содержится и в пробах, в которых висмут не обнаружен (или обнаружен в низких концентрациях). На основании этого можно предполагать, что часть теллура замещает изоморфно серу.

И так, оказывается, что в исследованных галенитах серебро, висмут и сурьма присутствуют как в виде самостоятельных минералов, так и в виде изоморфных примесей. Неясно положение с теллуrom, но и в этом случае, по-видимому, дело обстоит так же. Вот почему, нельзя считать обоснованным утверждение, что серебро в галените, исследованных месторождений, присутствует только в виде изоморфных примесей (Манев и Загорски, 1970). Едва ли можно согласиться и с теми авторами, которые считают,

что элементы-примеси в галените находятся в виде самостоятельных минералов (Нестерова, 1958). Иными словами, нельзя отрицать совместного существования и обеих основных форм: изоморфных примесей и самостоятельных минералов.

Нужно отметить, что самостоятельные минералы установленные нами, за исключением айкинита являются результатом распада твердых растворов (Эскенази и др., 1971). Поскольку айкинит встречается очень редко, становится ясным, что рассматриваемые элементы-примеси в галените первоначально включались изоморфно в галенит и потом, при понижении температуры, обособлялись как самостоятельные фазы.

Количественные соотношения между обеими основными формами присутствия рассматриваемых элементов-примесей в исследованном галените пока еще трудно оценить. Можно отметить, однако, что, по-видимому, основная часть серебра, висмута и сурьмы находится в виде самостоятельных минералов. На это указывает тот факт, что в некоторых шлифах рентгеновским микроанализатором нельзя обнаружить статистического распределения перечисленных элементов. Очевидно, в таких случаях все количество рассматриваемых элементов входит в галенит как самостоятельные минералы, т.е. произошел полный распад соответствующих твердых растворов.

Зональность распределения элементов-примесей

Распространение элементов-примесей в вертикальном направлении для месторождений Печинско и Страшмир показано на фиг. 3 а, б. На ней видно, что в первом из них содержание сурьмы и особенно серебра, за исключением горизонта I025, существенно не изменяется. Поскольку данных по горизонту I025 недостаточно, то отмеченное повышение элементов-примесей для этого горизонта нельзя считать достоверным. Приблизительно одинаковое содержание серебра и висмута по всем горизонтам месторождения Печинско указывает и на приблизительно одинаковые условия образования галенита. В отношении температуры это подтверждается минералотермометрией галенитсодержащего кварца (фиг. 4а).

В месторождении Страшмир, как видно из фиг. 3б, содержание серебра, висмута и теллура с горизонта 888 в глубину и к поверхности увеличивается, а сурьмы - несколько уменьшает-

ся. На основании минералотермометрических данных (фиг. 4б) можно предположить, что это связано, в какой-то мере, с понижением температуры в обоих направлениях.

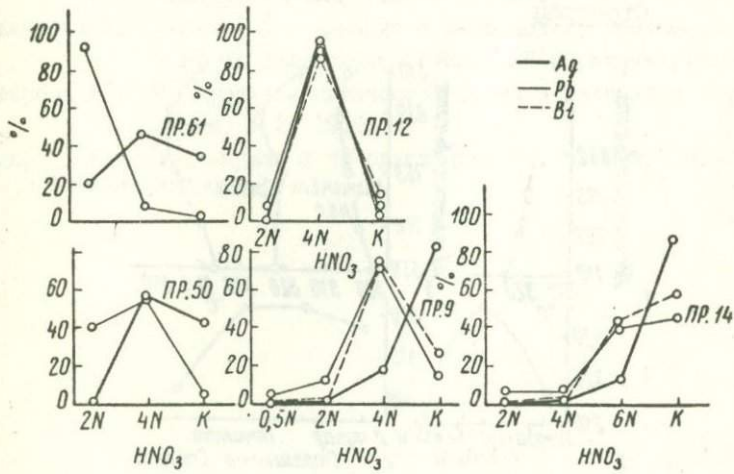
Связь между температурой и содержанием сурьмы

Температура образования галенита по данным гомогенизации газовой-жидких включений галенитсодержащего кварца показана на фиг. 4. Исследованы 247 включений в 77-ми пластинках кварца. Чтобы определить изменение температуры во времени, были исследованы включения по линиям, расположенным параллельно зальбанду жил, составленных кварц-галенитовой ассоциацией. Оказалось, что максимальные температуры гомогенизации характеризуют кварц из полос, расположенных между зальбандом и центральной частью жил. В этих полосах, как раз и локализован галенит. И если данные минералотермометрии достоверны, то оказывается, что образование галенита в месторождении Сполука происходит в температурном интервале 285-305⁰С. В остальных месторождениях температура варьирует от 290 до 360⁰С, но основная масса галенита образовалась в интервале 330-360⁰С.

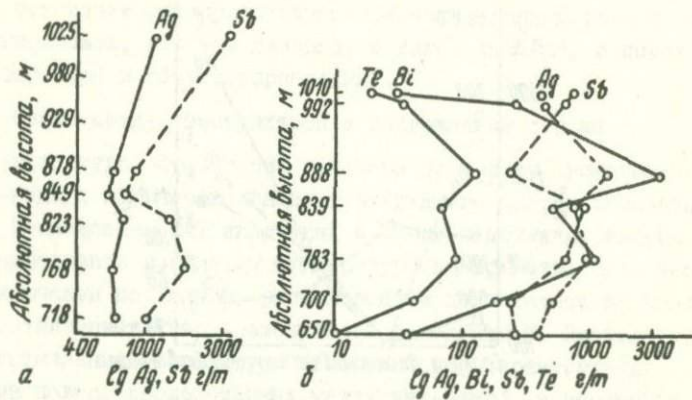
На сравнительно высокую температуру образования галенита указывает и тот факт, что сфалерит того же парагенезиса содержит в среднем около восьми процентов железа. Об этом свидетельствует и присутствует в галенитовом парагенезисе таких минералов как халькопирротин (Рамдор, 1962) и талнахита (Кольковски и Киров, 1971) на основании всего этого можно считать, что исследованный галенит действительно является сравнительно высокотемпературным образованием. Несмотря на это однако галенит, особенно из месторождения Печинско, содержит значительное количество сурьмы. Поэтому утвердившееся представление о том, что обогащенные сурьмой галениты являются низкотемпературными нуждается в уточнении и дополнении.



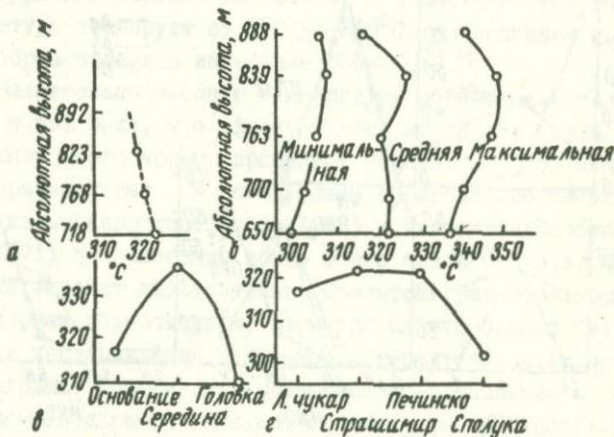
Фиг. 1. Среднее содержание Ag, Bi, Sb и Te в галените по месторождениям.



Фиг. 2. Фракционное растворение галенита.



Фиг. 3. Среднее содержание Ag, Bi, Sb и Te по горизонтам: а - месторождение Печинско, б - месторождение Страшимир.



Фиг. 4. Температура гомогенизации газовой-жидких включений в галенитсодержащем кварце; а, б - по горизонтам соответственно месторождений Печинско и Страшимир, в - по линиям расположенным параллельно зальбанду жил, г - по месторождениям.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Бейли Н. Статистические методы в биологии. "Мир", М., 1964.
- Вернадский В.И. Избранные сочинения, т. IV, АН СССР, М., 1959.
- Годовиков А.А. Минералы ряда висмутин-галенит. Новосибирск, 1965.
- Дерфел К. Преценка на аналитични методи и опитни резултати. Наука и изкуство. София, 1965.
- Ескенази Г., Кольковски Б., Петров П.П. Галенитът от месторожденията до разлома Сполука-Лайков-чукар (Маданско). Год. СУ, т. 63, кн. I. Геология, 1971.
- Иванов В.В. Геохимия разсеянных элементов в гидротермальных месторождениях. М., "Недра", 1966.
- Манев Д., Загорски И. Разпределение и форма на свързване на среброто в Мадонските полиметални месторождения. Изв. НИГИ, т. 3, № I, 1970.
- Кольковски Б., Киров Г.Н. Талнахит в ромбододекаедрични кристали от халкопирит. Докл. БАН (в печати), 1971.
- Несторова Ю.С. К вопросу о химическом составе галенитов. Геохимия, № 7, 1958.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ. Москва, 1962.

ПРИМЕНЕНИЕ ДЕТЕКТОРОВ ТРЕКОВ ЧАСТИЦ В ГЕОХИМИИ И
ГЕОХРОНОЛОГИИ, ВКЛЮЧАЯ ОТКРЫТИЕ ВТОРОГО ВЫПАДЕНИЯ
ТЕКТИТОВ В АВСТРАЛИИ И ПОИСКИ САМОПРОИЗВОЛЬНО ДЕ-
ЛЯЩИХСЯ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

Р. Т. ВУДС

Физический факультет, Нью-Йоркский государственный
университет, Олбани, шт. Нью-Йорк

Р. Л. ФЛЕЙШЕР

Исследовательский центр компании Дженерал Электрик,
Скенектеди, шт. Нью-Йорк

П. Б. ПРАЙС

Физический факультет, Калифорнийский университет,
Беркли, шт. Калифорния

Краткое содержание

Рассматриваются общие принципы метода определения возраста по трекам деления, являющегося одним из мощных орудий геохронологии и геохимии. Рассмотрены следующие вопросы: подготовка образцов, химическое травление, треки самопроизвольного и индуцированного деления, свойства проб при отжиге и возрастные расчеты.

В последнее время применение трекового метода привело к открытию второго выпадения тектитов в Австралии. Обнаруженные в Австралии тектиты особой химической подгруппы ("высоконатриевые" тектиты Чепмена) характеризуются трековыми возрастными порядками 4 млн. лет и являются, следовательно, частью отдельного выпадения тектитов, предшествовавшего образованию хорошо известного Австралийского поля выпадения тектитов 0,7 млн. лет назад.

Другим применением этой методики являются поиски самопроизвольно делящихся трансурановых элементов (X). Если рассмотреть теоретическое продолжение периодической таблицы элементов, то можно предположить, что некоторые элементы должны

иметь длительные в геологическом смысле периоды полураспада. Если такие ядра образовывались в ходе природных процессов, то они могут присутствовать в земных минералах. Треки деления элемента X должны быть статистически отличными от треков, образующихся в результате самопроизвольного или индуцированного деления известных тяжелых элементов, своей большей длиной; некоторая, доступная для идентификации часть этих треков должна иметь форму трезубца, указывая на тройное деление. Химические свойства каждого трансактинидного элемента должны быть сходны с известным элементом, расположенным в периодической таблице прямо над ним; следовательно, характерные трансактинидные элементы могут быть выделены путем подбора минералов, богатых элементом-гомологом. В минералах, богатых Pb, Au и другими тяжелыми элементами, не были обнаружены признаки деления сверхтяжелых элементов. Это говорит о том, что период полураспада для самопроизвольного деления Pb превышает 3×10^{23} лет, а для Au 1×10^{25} лет.

Некоторые аспекты трекового метода

Когда тяжелые заряженные частицы проходят сквозь вещество, они затрещивают на это энергию и вследствие этого тормозятся. Эта энергия преобразуется в узкий линейный след, представленный радиационно-разрушенным материалом. В диэлектриках эта зона разрушения не восстанавливается столь легко, как в проводниках, поэтому след прохождения заряженной частицы сохраняется в виде линейно вытянутой зоны радиационного разрушения, трека. Приближенной моделью образования треков является механизм "пики ионного взрыва" (1), согласно которому взаимное отталкивание положительных ионов выбрасывает их в окружающее вещество. На рисунке 1 схематически показаны основные особенности этой модели. Ширина таких треков (2) составляет приблизительно 10 \AA и, таким образом, их непосредственное наблюдение возможно только в электронном микроскопе (3). В общем, источниками частиц, способных образовать такие закоренные треки, могут быть:

1) спонтанное деление тяжелых нестабильных примесей, присутствующих в образце, таких как U^{238} (2) (и элемент X?)

(5, 6).

2) индуцированное деление тяжелых элементов, находящихся в образце, таких как U^{235} (2);

3) тяжелые ядра отдачи, образующиеся в результате взаимодействия с космическим излучением высоких энергий (2), (7);

4) прямые внешние источники, такие, как космические излучения (2, 7, 8).

В геохимии и геохронологии, если иметь дело с земными минералами, треки, связанные с каким-либо воздействием космических лучей, отсутствуют (за исключением, может быть, тектитов, о чем будет идти речь ниже).

Путем химического травления можно расширить следы разрушения, так что их можно наблюдать с помощью оптических средств. Это происходит потому, что скорость химического воздействия в участках с разрушенной в результате происхождения частиц структурой выше, чем общая скорость воздействия на поверхность образца. Для большинства диэлектриков существуют особые выщелачивающие растворы, которые поначалу нужно подобрать опытным путем. Имеется самая последняя сводка о твердых детекторах треков и соответствующих им выщелачивающих растворах (9). На рисунке 2 схематически показано, как образуются видимые треки в результате воздействия выщелачивающего раствора на захороненный трек, пересекающий поверхность, подвергающуюся травлению, где V_t и V_g соответственно скорости травления вдоль оси трека и перпендикулярно поверхности образца, а t - время травления.

Подготовка проб, если они представлены мелкими образцами, состоит в погружении их в пластик (эпоксидную смолу или гликоль-фталат) и последующем приготовлении полированных шлифов. Если при установке образца, его шлифовке и полировке соблюдаются определенные меры предосторожности, то локальное нагревание не будет существенно влиять на сохранность треков (9). До начала выщелачивания необходимо получить ровную поверхность без всяких царапин, поскольку царапины будут разъедаться и создадут фон, который затруднит распознавание треков. Окончательная полировка производится наждачным порошком с размером зерна 3×10^{-5} см. Приготовленные таким образом образцы легко поддаются химическому травлению. На рисунке 3 показан внешний вид

различных типов треков;

(а) треки, образованные пучком ионов S^{32} в поликарбонатной смоле *Lexan*;

(б) тройные и двойные деления тория в кристалле $ThSiO_4$, вызванные ионами Ar^{40} ;

(с) захороненные треки самопроизвольного деления примесного урана в слюде;

(d) захороненные треки самопроизвольного деления примесного урана в боратном стекле;

(е) треки альфа-частиц, испускаемых ураном в нитроцеллюлозе;

(ф) треки самопроизвольного деления Pu и U в кристалле диоксида из метеорита.

Решающим в применении детекторов треков в геохимии и геохронологии является разработка (2) метода расчета возраста, основанного на предположении о том, что образец содержит тяжелую нестабильную примесь, являющуюся источником треков деления. Если обнажить внутреннюю поверхность образца и протравить ее, то тогда плотность треков самопроизвольного деления, ρ_s , выраженная числом треков на единицу площади, задается уравнением

$$\rho_s = \frac{\lambda_f}{\lambda_p} NCR\eta[e^{\lambda_p T} - 1]$$

где λ_f и λ_p есть константы самопроизвольного деления и полного радиоактивного распада тяжелого элемента-примеси, соответственно, N - число атомов на единицу объема образца, C - концентрация тяжелого нестабильного элемента, R - длина протравленного трека, образованного осколками деления, η - эффективность травления (9, II, I2), и T -время, в течение которого накапливались треки, образованные осколками деления. Если единственной тяжелой примесью в образце является уран, тогда единственным важным изотопом урана, образующим треки самопроизвольного деления, является U^{238} . Чтобы рассчитать время, T , необходимо знать концентрацию урана в образце. Для этого образец облучается тепловыми нейтронами с тем, чтобы вызвать деление части присутствующего U^{235} (2). Это возможно в связи с высоким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов U^{235} , $\sigma_{f, 235}$. Атомы U^{238} , присутствующие

в образце, не будут по существу затронуты этим процессом из-за крайне низкого поперечного сечения захвата тепловых нейтронов U^{238} . После облучения будет наблюдаться увеличение плотности треков на величину плотности треков индуцированного деления, ρ_i , выражающуюся уравнением

$$\rho_i = Nc^{235}R^{235}\eta\sigma_f^{235}\Phi_n$$

где Φ есть поток тепловых нейтронов, а $R^{235} = R^{238} = R$ с хорошей степенью приближения. Таким образом в случае урана получаем

$$\frac{\rho_s}{\rho_i} = \frac{R_i^{238}}{R^{238}} [e^{\lambda^{238}T} - 1] / (\sigma_f^{235} I \Phi_n)$$

где I есть относительная распространенность изотопов U^{235} и U^{238} , т.е. $I = c^{235}/c^{238}$.

Наконец, чтобы определить Φ_n вместе с исследуемым образцом облучается дозиметрическое стекло с известным содержанием урана; плотность треков индуцированного деления в дозиметрическом стекле, ρ_d , задается уравнением

$$\rho_d = N_d c_d^{235} R_d^{235} \eta_d \sigma_f^{235} \Phi_n$$

Используя эти уравнения можно найти много областей применения трекового метода, таких как: измерение возраста образца, T (I3) измерение общей константы распада (I4), определение ничтожно малых содержаний урана в образцах (I5) и другие (9). Существует хорошее соответствие (9) между значениями возраста, определенными трековым методом, и возрастaми, определенными другими методами, для интервалов времени от 1/2 года до миллиардов лет, как это видно на рисунке 4.

Другой характерной особенностью детекторов, имеющей первостепенное значение для геохронологии, является способность треков к частичному или полному исчезновению при достаточно сильном нагревании. В таких случаях отжиг вызывает уменьшение плотностей треков самопроизвольного деления и приводит к появлению аномально низких значений трекового возраста. Прочие параметры, такие как давление, пластическая деформация и ионизирующая радиация, не являются столь важными для сохранности треков деления параметрами, как температура (I6). Следовательно, существуют благоприятные возможности для создания метода корре-

кции значений трекового возраста, искаженных процессами отжига образца в какой-то момент его истории. И наоборот, понимая механизм отжига и связанные с ним параметры, можно использовать эту особенность как индикатор температуры, если каким-либо иным способом удалось определить возраст минерала. Было обнаружено, что одно и то же число треков может исчезнуть в результате нагревания образца до очень высокой температуры в течение короткого промежутка времени или до более низкой температуры, но в течение более длительного промежутка времени (16). Основываясь на экспериментальных данных результаты отжига можно описать графиком Аррениуса (12, 16, 17), подчиняющимся соотношению

$$\tau_a = \alpha e^{E/kT}$$

где τ_a есть время отжига, α - константа, K - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, а E - энергия активации. На рисунке 5 показаны лабораторные результаты отжига (17) стекла тектита (австралита), для которого точки с заданным частичным уменьшением плотности треков располагаются вдоль прямой линии на графике зависимости логарифма времени отжига от обратной температуры. Прецизионные данные такого рода дают серию прямых, каждая из которых известна как график Аррениуса, наклон которых пропорционален энергии активации.

Каждый материал обладает характеристическими параметрами отжига и недавно были опубликованы (9) табличные значения энергии активации и температур, которые нужно выдерживать в течение 1 часа для того, чтобы началось исчезновение треков. С увеличением степени отжига понижается не только плотность треков, но уменьшаются также и диаметры протравленных треков вследствие понижения скорости травления вдоль них (9, 17). Следовательно, можно использовать размеры протравленных треков для коррекции значений возраста образцов, которые были частично отожжены. Такая коррекция недавно была проведена для австралитов (17). Кроме того, используя распределение диаметров протравленных треков в образце и в неотожженном образце, можно не только внести поправку в значения трекового возраста с тем, чтобы получить истинные значения возраста затвердевания, но и определить также время последнего термального процесса (9, 18). Таким образом,

характеристики теплового отжига треков могут использоваться как регистрирующий термометр в геохронологии.

Здесь можно сделать полезное разграничение между двумя типами образцов (19):

1) обычными минералами, состоящими преимущественно из легких элементов ($Z < 30$) и способными содержать тяжелые элементы в виде примесей, и

2) специфическими минералами, представляющими собой соединения тяжелых элементов.

Примером первой категории образцов являются "высоконатриевые" тектиты по классификации Чапмена и Шейбера, по крайней мере часть из которых содержит достаточные количества урана, чтобы можно было определить их возраст. Этот случай обсуждается ниже при рассмотрении применения детекторов треков частиц в геохронологии.

Примером второй категории образцов является богатый свинцом минерал гардистонит $(Ca, Pb)_2 Zr Si_4 O_{12}$, являющийся специфическим минералом, в состав которого входят тяжелые элементы. Такие минералы, конечно, являются благоприятными объектами для поиска элемента X, который мог остаться или оставался в минералах, некоторые из компонентов которых являются легкими гомологами элемента X (6). Более подробно это рассматривается ниже в качестве одной из областей применения детекторов треков частиц в геохимии.

Новое выпадение тектитов

Первое применение детекторов треков частиц связано с открытием второго выпадения тектитов в Австралии (21). Тектиты представляют собой небольшие стекловатые объекты (диаметром чаще всего несколько см), обнаруженные в определенных крупных регионах на поверхности Земли (22), как показано на рисунке 7, где также показаны районы выпадения этих новых тектитов. Каждая группа характеризуется дискретными значениями возраста: 0,7 млн. лет на Дальнем Востоке, ~ I млн. лет на Берегу Слоновой Кости, 15 млн. лет в Чехословакии и 34 млн. лет в Соединенных Штатах [12, 22, 23, 24, 25]. Чапмен и Шейбер (20) выделили хими-

ческую подгруппу ("высоконатриевых" тектитов), представленную девятью образцами стекла из Австралии, отнесенными к тектитам (2I). Чапмен передал в наше распоряжение образцы трех из девяти известных тектитов этой группы для определения их возраста трековым методом (2, I2, 26), и результаты этих исследований представлены в таблице I.

Таблица I. Возраст высоконатриевых тектитов Австралии

Образец	Уран (ppm)	P_s (см^{-2})	Возраст (млн. лет)
AN 87 (Уильямс Крик)	0,7	412	4,25 ($\pm 0,43$)
AN 245 (Разберри Боур)	0,9	370	4,65 ($\pm 0,50$)
AN 370 (к югу от озера Уилсон)	1,1	297	3,10 ($\pm 0,30$)
	1,3	346	3,54 ($\pm 0,35$)

Величины измеренных значений возраста находятся в интервале от ~ 3 до ~ 4 млн. лет и являются, несомненно, более древними, чем значения возраста тектитов, обычно обнаруживаемых в Австралии (0,7 млн. лет). В литературе рассматриваются возможные причины появления аномально высоких значений возраста (2I). Например, если эти тектиты провели часть своего времени жизни, определяемого по трекам деления, в космическом пространстве, можно ожидать, что ядра космического излучения могли вызвать образование треков, напоминающих те, что образуются при процессах деления. Если бы треки имели частично космическое происхождение, тогда их распределение было бы неоднородным (27, 28) в связи с природой спектра космического излучения (большее содержание и более быстрое замедление при низких энергиях) и благодаря короткому среднему свободному расстоянию, на котором происходит взаимодействие с тяжелыми ядрами (обычно 8 см). На рисунке 7 показано (слева направо):

а) пространственное распределение треков, которое следует ожидать в "ядре" тектитов, если бы треки образовались под действием частиц космического излучения;

б) распределение в результате самопроизвольного деления уже после попадания тектитов на земную поверхность;

в) распределение наблюдаемое в образце АМ 245. Эти данные совершенно не согласуются с гипотезой космического излучения. Всякая возможность, включая вероятность присутствия треков космического излучения, были отвергнута (21), и приведенные в таблице I значения возраста рассчитаны, исходя из предположения о том, что все треки самопроизвольного деления связаны с самопроизвольным делением U^{238} . Следовательно, мы приходим к заключению, что эти образцы являются частью самопроизвольного выпадения тектитов, которое предшествовало образованию хорошо известного австрало-азиатского поля распространения тектитов.

Поиски элемента X

Другой областью применения данных исследований являются поиски самопроизвольно делящихся трансурановых элементов (X) в природе (6). Ранее была предположена возможность существования островов стабильности трансактинидных элементов ($Z > 103$) (29) и составлена сводка современных экспериментальных и теоретических данных о сверхтяжелых элементах (30). Для той части периодической таблицы элементов, которая расположена за последней известной областью стабильности, окружающей Pb , расчеты моделей строения атомов предполагают, что следующий остров стабильности может группироваться вокруг вдвойне загадочного долгоживущего сверхтяжелого элемента X с $Z = 114$ и $N = 184$ (29, 30)

Предпосылкой, на которой основан поиск долгоживущего сверхтяжелого элемента X в природе, является то, что он мог быть синтезирован вместе с ураном и другими трансактинидными элементами при захвата быстрых нейтронов в космических объектах, таких как сверхновые звезды в пределах нашей Галактики (31), и что позже он мог достигнуть Земли как часть космического излучения или сконденсироваться из межзвездного газа как часть первичного твердого вещества Солнечной системы (5). Следовательно, если такие ядра были образованы и если они существуют или существовали в земных минералах, то в них могут быть обнаружены треки, образующиеся при делении элемента X Ве-

личина рассчитанной кинетической энергии, выделяющейся при самопроизвольном делении сверхтяжелых элементов (32), оказалась весьма значительной, а длина треков деления должна быть приблизительно на 20-40% больше (5), чем в случае U^{238} . Следовательно, треки, образующиеся в результате двойного деления элемента X, должны быть статистически отличными от треков, обусловленных самопроизвольным или индуцированным делением известных тяжелых элементов благодаря своей большей длине, как показано в таблице 2 (5).

Кроме того, заметная часть треков, обусловленных распадом элемента X, должна иметь форму треугоца, что указывает на тройное деление (33, 34, 35).

Таблица 2

Наиболее вероятные рассчитанные длины протравленных треков, вызванных двойным делением

Ядро	Кинетическая энергия (Мэв)	Число выделившихся нейтронов	Рассчитанная наиболее вероятная длина треков (тм)
U^{238}	172	1	11,2
Pu^{244}	172	2,8	11,3
U^{294}	216	10,6	13,2
U^{298}	235	10,5	13,9
U^{310}	293	11,4	16,0
$n + U^{235}$	172	2,4	11,2

Каждый трансаактинидный элемент должен быть химически подобным известному элементу, расположенному в периодической таблице непосредственно над ним (т.е. своему более легкому гомологу), как это видно из периодической таблицы, изображенной на рис. 8 (30). Следовательно, специфический трансаактинидный элемент может быть выделен путем выбора минералов, богатых элементами, являющимися его легкими гомологами, Кроме того, весьма благоприятны для этих целей минералы с низким содержа-

нием урана, так как фон от самопроизвольного деления U^{238} в них будет минимальным.

Если предположить, что единственным типом распада элемента X является самопроизвольное деление, то в минерале плотность таких треков, связанных с элементом X, задается уравнением

$$\rho_s^x = fNR^x \eta e^{-\lambda^x 4,6 \times 10^9 T} [e^{\lambda^x T} - 1]$$

где f — концентрация элемента X относительно своего легкого гомолога $4,6 \times 10^9$ лет назад, T — возраст минерала в годах, R^x — доля протавленных треков двойного деления элемента X, а λ^x — полная константа распада элемента X в (год⁻¹). На рис. 9 показано, как параметр ρ_s^x/f зависит от возраста минерала и полупериода самопроизвольного деления элемента X, $\tau_x = \frac{1}{\lambda_x}$ (в годах). Например, если отношение элемента-II4 к $P8$ $4,6 \times 10^9$ лет назад было 10^{-6} , а полупериод самопроизвольного деления элемента-II4 равен 2×10^8 лет, то следует ожидать, что в богатом $P8$ минерале возрастом 10^9 лет будет находиться $1,5 \times 10^4$ треков на $см^2$. Колебания периода полураспада, которые могут быть учтены, огромны, простираясь от 3×10^7 лет, если использованы подходящие образцы метеоритов или достаточно древние лунные образцы, вплоть до $\sim 10^{30}$ лет. В таблице 3 представлены отрицательные результаты поиска треков деления гардистоните (возраст $2,5 \times 10^8$ лет; богатый $P8$ минерал, образованный одновременно с первичным рудным телом на руднике *Franklin Furnace*, Нью-Джерси) и в кварце, содержащем прожилки чистого золота из рудной залежи в Онтарио (возраст $2,7 \times 10^9$ лет). Для каждого минерала авторы проверили, что искусственно образованные треки деления, вызванные Cf^{252} , легко распознаются после травления. С помощью трекового метода были определены содержания урана в каждом минерале, причем использовался поток нейтронов $3 \times 10^{17}/см^2$ (колонка 3, табл. 3). Проводя лабораторные эксперименты по отжигу (I6) авторы определили температуры начала исчезновения треков за время их жизни (колонка 5). На основании опыта датирования иных минералов с помощью трекового метода авторы считают, что названные мине-

релы характеризуются крайне высокой степени сохранности треков, а треки деления, образованные за время их жизни, должны были остаться стабильными.

Таблице 3

Минерал	Трансактинидный гомолог	Концентрация урана (ч/млн.)	Возраст (10^5 лет)	Температура исследования (°C)	Изученная поверхность ($см^2$)	Обнаруженные треки деления	Полупериод самопроизвольного деления (лет)
Гардистонит (Са, Рb) $2Zn_3Si_2O_{14}$	II4	4×10^{-4}	250 260	0, I	2	3×10^{23}	
Кварц, SiO_2 чистое Au	III	4×10^{-4}	2700 600	0, 0003	0	1×10^{25}	

В результате исследований на микроанализаторе мы обнаружили, что гардистонит содержит ощутимые количества Sn - легкого гомолога Рb. Известно, что всякое природное Au содержит от небольших количеств до 20% своего легкого гомолога Ag. Предполагается, что эти два образца минералов являются в таком случае благоприятными телами, в которых следует вести поиски эка-свинца (элемент II4) и эка-золота (элемент III).

В колонках 6, 7 и 8 таблицы 3 указаны площади поверхности, на которых велись поиски треков самопроизвольного деления, число найденных треков, и вычисленные по этим данным верхние пределы полупериодов самопроизвольного распада, относящиеся к Рb и Au и основанные на значениях возраста, приведенных в колонке 4.

Не было обнаружено никаких признаков существования сверхтяжелых элементов (треков деления) в этих минералах, богатых тяжелыми элементами. Это означает, что приводимый авторами верхний предел полупериода самопроизвольного деления Au¹⁹⁷ равен 10^{25} лет. Аналогично, наши предельные величины полупериодов самопроизвольного деления природных изотопов Рb равны: 2×10^{23} лет для Рb²⁰⁸, 10^{23} лет для Рb²⁰⁶ и Рb²⁰⁷ и 7×10^{21} лет

для Pb^{204} , исходя из относительной распространенности этих изотопов.

Авторы просмотрели много других прозрачных минералов, богатых тяжелыми элементами Pb , Tl , Bi , Hg и W , и не обнаружили избытка треков, который можно было бы связывать со сверхтяжелым элементом. Так как значения возраста этих минералов недостаточно хорошо задокументированы, авторы не приводят здесь результаты этих исследований.

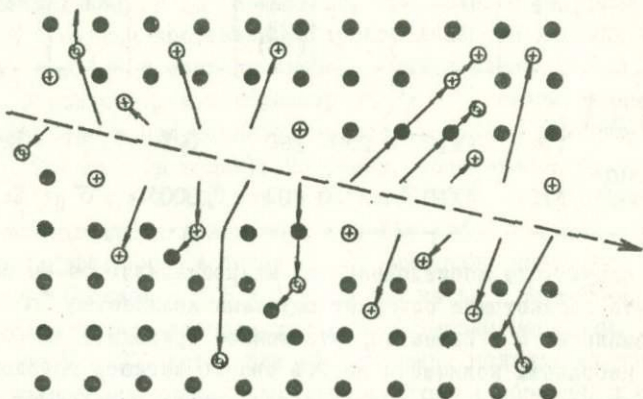


Рис. 1. Схема образования треков при прохождении заряженных частиц сквозь вещество.



Рис. 2. Схема выявления треков в результате травления.

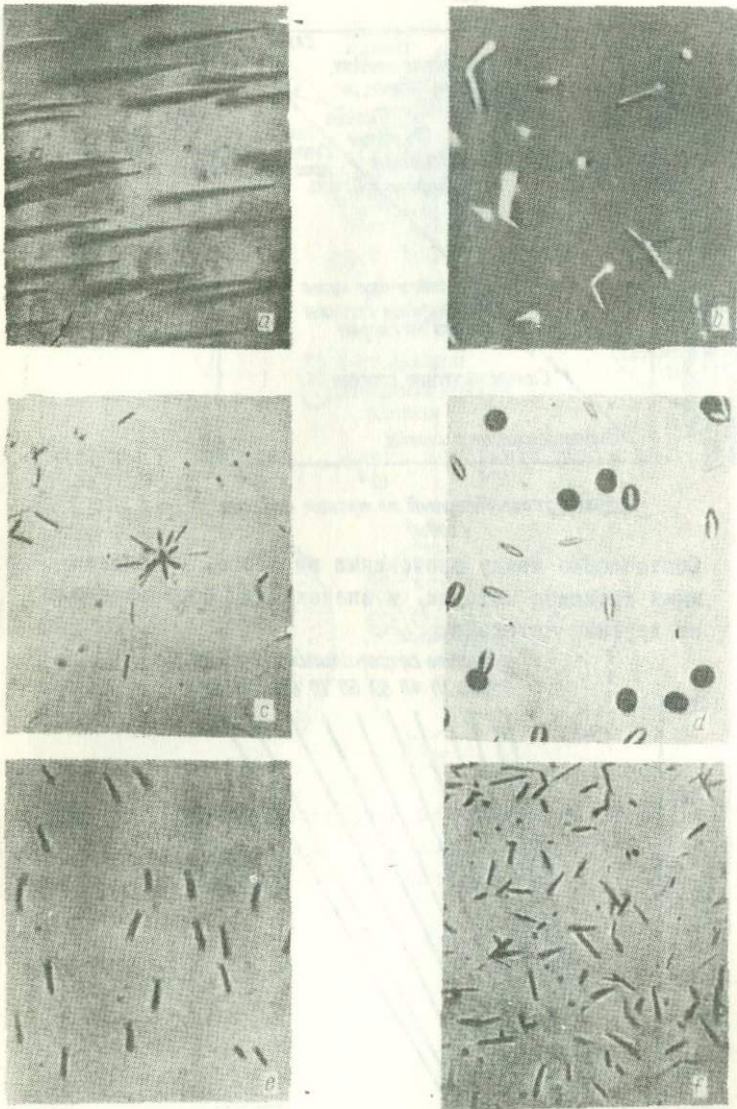


Рис. 3. Внешний вид различных типов треков (объяснение в тексте).

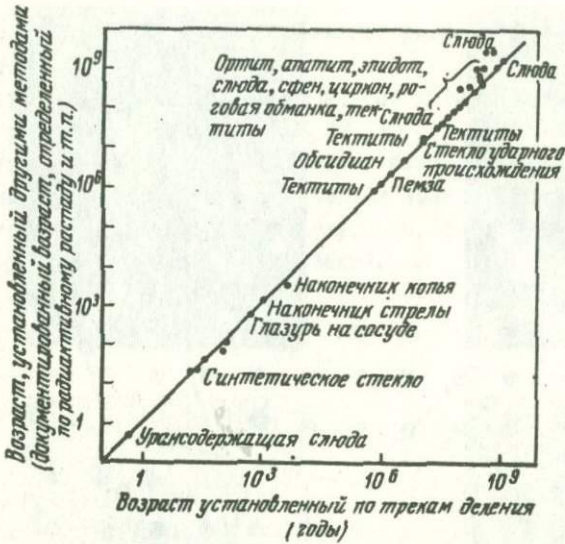


Рис. 4. Соотношение между значениями возрастов, определенных трековым методом, и значениями, определенными другими методами.

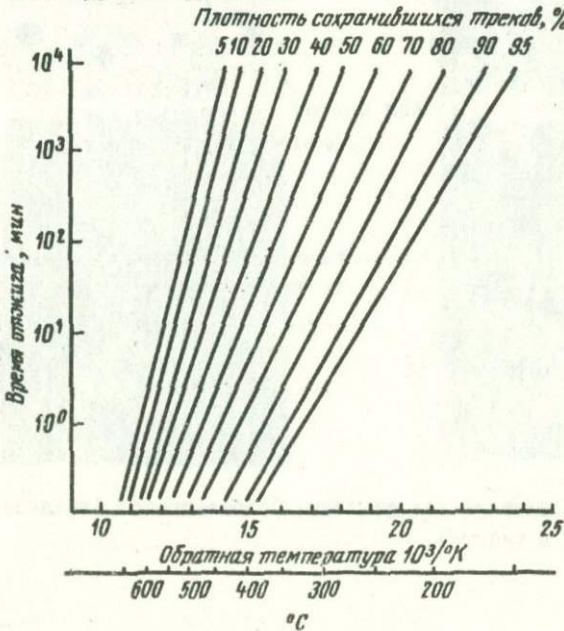


Рис. 5. Влияние отжига на сохранность треков в тектитах.

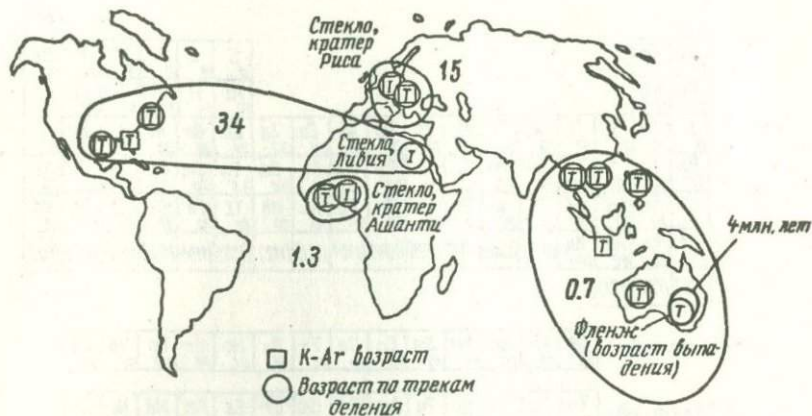


Рис. 6. Карта выпадения тектитов.

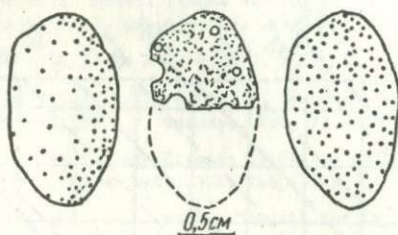


Рис. 7. Пространственное распределение треков в "ядрах" тектитов в соответствии с различными моделями их образования (объяснения в тексте).

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac*	104 Ku	(105)	(106)	(107)	(108)	(109)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)
(119)	(120)	(121)															

* Лантаниды

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

* Актиниды

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

Рис. 8. Периодическая таблица элементов.

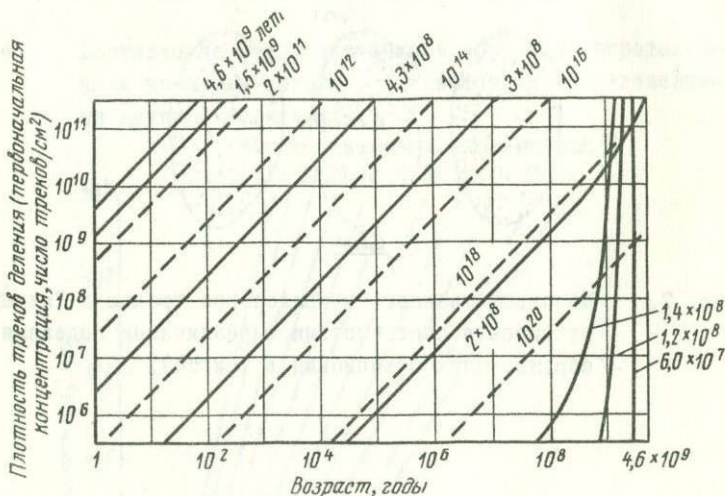


Рис. 9. Зависимость плотности треков, отнесенной к начальной концентрации распадающегося элемента X, от возраста минерала и от полупериода самопроизвольного деления элемента X.

Литература

- 1 R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, "Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged Particle Tracks in Solids", J. Appl. Phys. 36#11, 3645, 1965
- 2 P.B. Price, R.M. Walker, "Fossil Tracks of Charged Particles in Mica and the Age of Minerals", J. Geophys. Res. 68#16, 4847, 1963
- 3 E.C.H. Silk, R.S. Barns, Phil. Mag. 4, 970, 1959
- 4 R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, M. Maurette, "Origins of Fossil Tracks in Meteorites", J. Geophys. Res. 72,333, 1967
- 5 P.B. Price, R.L. Fleischer, "Are Fission Tracks in Meteorites from Super-Heavy Elements?", Phys. Lett. 30B, 246, 1969
- 6 P.B. Price, R.L. Fleischer, R.T. Woods, "Search for Spontaneously Fissioning Elements in Nature", Phys. Rev. C, 1#5, 1819, 1970
- 7 R.L. Fleischer, E.L. Haines*, H.R. Hart Jr., R.T. Woods, G.M. Comstock, "The Particle Track Record of the Sea of Tranquillity", Science, Proc. of Apollo 11 Lunar Science Conf., 3, 2103, 1970, (* now at Jet Propul. Lab., Pasadena, Calif.)
- 8 R.L. Fleischer, E.L. Haines*, R.E. Hanneman, H.R. Hart Jr., J.S. Kasper, E. Lifshin, R.T. Woods, P.B. Price, "Particle Track, X-ray, Thermal, and Mass Spectrometric Studies of Lunar Material", Science 167, 568, 1970, (* now at Jet Propul. Lab., Pasadena, Calif.)
- 9 R.L. Fleischer, H.R. Hart Jr., "Fission Track Dating: Techniques and Problems", G.E. rept. # 70-C-328, Sept. 1970, Proc. Burz Wartenstein Conf. on Calibration of Hominoid Evolution, S. Cole, Ed., Scottish Academic Press, London, 1971
- 10 P.B. Price, R.L. Fleischer, D.D. Peterson*, "Identification of Nuclear Particles by Measurements of Etching Rates Along Their Tracks in Dielectric Solids", Reactivity of Solids, John Wiley and Sons, Inc., Ed. J.W. Mitchell, R.C. DeVries. R.W. Roberts, P. Cannon, pp. 735-741, 1969

- 11 R.L. Fleischer, P.B. Price, R.T. Woods, "Nuclear Particle Track Identification in Inorganic Solids", *Phys. Rev.* 188#2, 563, 1969
- 12 R.L. Fleischer, P.B. Price, "Glass Dating by Fission Fragment Tracks", *J. Geophys. Res.* 69#2, 331, 1964
- 13 R.L. Fleischer, P.B. Price, J.R.M. Viertl, R.T. Woods, "Ages of Darwin Glass, Macedon Glass, and Far Eastern Tektites", *Geochim. et Cosmochim. Acta* 33, 1071, 1969
- 14 R.L. Fleischer, P.B. Price, "Decay Constant for Spontaneous Fission of U^{238} ", *Phys. Rev.* 133#1B, B63, 1964
- 15 P.B. Price, R.M. Walker, "A Simple Method of Measuring Low Uranium Concentrations in Natural Crystals", *Appl. Phys. Lett.* 2, 23, 1963
- 16 R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, "Effects of Temperature, Pressure and Ionization on the Formation and the Stability of Fission Tracks in Minerals and Glasses", *J. Geophys. Res.* 70, 1497, 1965
- 17 D. Storzer, G.A. Wagner, "Correction of Thermally Lowered Fission Track Ages of Tektites", *Earth and Planet. Sci. Lett.* 5, 463, 1969
- 18 D. Storzer, "Fission Track Dating of Volcanic Glasses and the Thermal History of Rocks", *Earth and Planet. Sci. Lett.* 8, 55, 1970
- 19 R.L. Fleischer, P.B. Price, "Solid State Track Detectors: Applications to Nuclear Science and Geophysics", *Ann. Rev. Nuc. Sci.* 15, 1, 1965
- 20 D.R. Chapman, L.C. Scheiber, "Australasian Tektite Chemistry and Geographic Pattern", Third Intl. Tektite Conf., Corning, N.Y., April 16-18, 1969, (to be publ.)
- 21 R.L. Fleischer, P.B. Price, R.T. Woods, "A Second Tektite Fall in Australia", *Earth and Planet. Sci. Lett.* 7, 51, 1969
- 22 R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, "On the Simultaneous Origin of Tektite and Other Natural Glasses", *Geochim. et Cosmochim. Acta* 29, 161, 1965
- 23 J. Zahringer, Radioactive Dating, (Intl. Atomic Energy Agency, Vienna, 1963) p. 298
- 24 R.L. Fleischer, P.B. Price, "Fission Track Evidence for the Simultaneous Origin of Tektites and Other Natural Glasses", *Geochim. et Cosmochim. Acta* 28, 755, 1964
- 25 W. Gentner, B. Kleinmann, G.A. Wagner, *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2, 83, 1967
- 26 R.L. Fleischer, P.B. Price, "Techniques for Geological Dating of Minerals by Chemical Etching of Fission Fragment Tracks", *Geochim. et Cosmochim. Acta* 28, 1705, 1964
- 27 R.L. Fleischer, C.W. Naesser, P.B. Price, R.M. Walker, M. Maurette, *J. Geophys. Res.* 70, 1491, 1965
- 28 R.L. Fleischer, R.M. Walker, M. Maurette, G. Morgan, "Tracks of Heavy Primary Cosmic Rays in Meteorites", *J. Geophys. Res.* 72, 355, 1967

- 29 S.G. Nilsson, et. al., "On the Nuclear Structure and Stability of Heavy and Superheavy Elements", Nuc. Phys. A131#1,1,1969
- 30 G.T. Seaborg, "Elements Beyond 100, Present Status and Future Prospects", Ann. Rev. Nuc. Sci. 18, 53, 1968
- 31 V.E. Viola, Univ. of Maryland rept. # MNC-3783-001
- 32 J.R. Nix, Los Alamos Sci. Lab. rept. #LA-DC-10530, 1969
- 33 W.J. Swiatecki, in Proc. Second United Nations Intl. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 15, 248, 1958
- 34 F.B. Price, R.L. Fleischer, R.M. Walker, E.L. Hubbard, "Proc. Third Intl. Conf. on Reactions between Complex Nuclei", Ed. A. Ghiorso, R.M. Diamond, H.E. Conzett (Univ. of Calif. Press, Berkeley 1963), p. 332
- 35 R.L. Fleischer, F.B. Price, R.M. Walker, E.L. Hubbard, Phys. Rev. 143, 943, 1966

Т - II890 от 31/X- 1972 г. Тираж 1200 экз. Заказ 507
Производственно-издательский комбинат ВИНТИ
Люберцы, Октябрьский проспект, 403

Цена 2 р. 40 к.

478

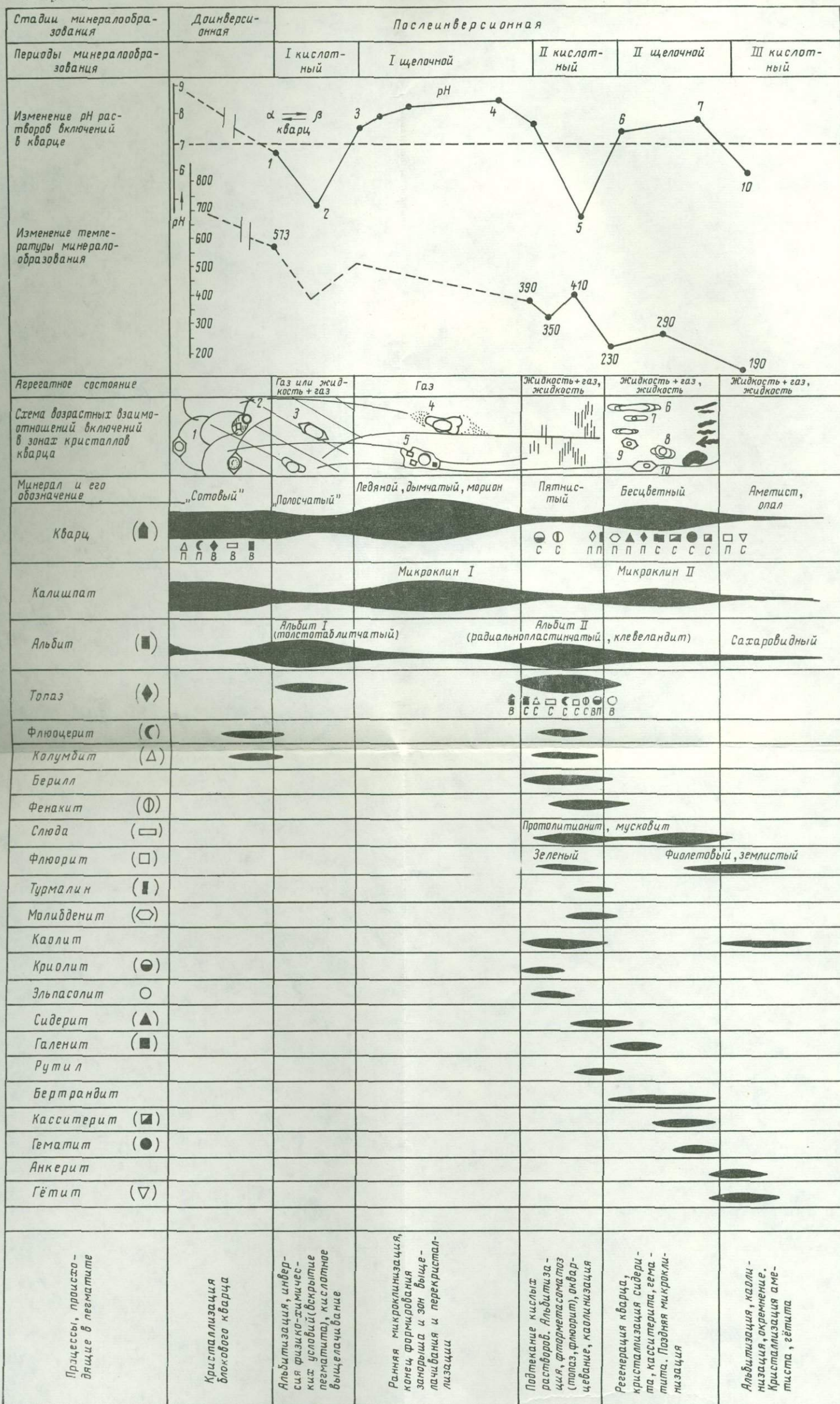


Рис. 2. Последовательность и условия кристаллизации минералов занорышевых пегматитов. Ниже фигур развития кварца и топаза показаны им сопутствующие: П - минералы твердых включений и "присыпок", В - минералы, находящиеся внутри жидких включений; С - минералы сингенетические минералу-хозяину.