

УДК 551.41

ГЕОХИМИЯ

И. Г. ГАНЕЕВ

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ МИГРАЦИИ КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 26 III 1973)

Кремний относится к числу наиболее распространенных элементов, участвующих во всех типах геологических процессов, а кварц является основным жильным минералом большинства гидротермальных образований. Поэтому не случайно мы располагаем достаточно полной информацией по температурным, барическим условиям его образования, составу, свойствам мигрирующих растворов. По мнению большинства исследователей, включения в кристаллах кварца имеют достаточно однообразный химический состав:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^{2-}$  и реже другие ионы (<sup>1, 2</sup>). Правда, более детальные исследования позволили вскрыть устойчивую закономерность в смене химического состава включений: наиболее высокотемпературные генерации кварца обогащены  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}^-$ ; с понижением температуры кристаллизации доля  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}^-$  сокращается, появляется и растет количество бикарбонатного иона. Если исходить из концепции о маточном характере растворов включений, то миграция огромных количеств кремнезема в подобных растворах должна осуществляться довольно просто. Однако экспериментальные исследования по растворимости кварца в широком интервале температур, давлений и концентраций не подтверждают возможность переноса кремнезема в хлоридных и хлоридно-бикарбонатных растворах в ощутимых количествах (<sup>3, 4</sup>).

Таким образом, возникает парадоксальная ситуация: растворимость кремнезема в собственных маточных растворах настолько низка, что не может служить объяснением миграции кремнезема в природных гидротермальных растворах. Естественно, это требует дополнительных исследований.

Общеизвестно, что гидротермальное минералообразование протекает в широком интервале температур при наличии в системе температурного градиента, обусловленного залеганием жильных тел, имеющих нередко вертикальную протяженность в сотни и даже тысячи метров, в различных геотермических зонах. Вместе с тем, процессы гидротермального минералообразования протекают при значительном давлении. Разумеется, условием сохранения и поддержания внутри жил высокого давления является их замкнутость в верхних частях в результате образования на значительной глубине. Выращивание кристаллов гидротермальным способом также реализуется при соблюдении всех названных условий. Таким образом, существует прямая аналогия в обстановке природного и экспериментального гидротермального минералообразования, что позволяет достаточно обоснованно использовать результаты, полученные в лабораторных опытах, для понимания механизма природных процессов.

Существующие представления о механизме восходящего движения природных гидротермальных растворов основаны на признании возможности их циркуляции, фильтрации в трещинах, ослабленных зонах и тому подобных нарушениях в результате наличия градиента гидростатического и литостатического давлений (<sup>5, 6</sup>). Однако эти модели не в состоянии объяснить механизм движений растворов в «слепых» жилах, так как при любом

исходном давлении процесс их заполнения будет носить одноактный характер, подобно тому как заполняется баллон газом или раствором. Давление внутри жильных тел будет определяться плотностью раствора и температурой. Движение растворов за счет литостатического или гидростатического градиента возможно только в проточных системах, подобно тому как это происходит при вскрытии пласта грунтовых вод, в фумаролах и т. п. Всеми перечисленными недостатками страдает и гипотеза, предполагающая засасывание раствора в вакуумированные трещины, открывающиеся на глубине (<sup>7</sup>). Нередко для объяснения механизма движения растворов в жилах привлекаются представления о существовании различного давления в верхних и нижних горизонтах, обусловленного наличием избыточного давления за счет паровой фазы, накапливающейся при кристаллизации магматического очага (<sup>8</sup>). Ошибочность такой концепции применительно к условиям эндогенного минералообразования заключается в том, что в жильном теле, заполненном высокотемпературным раствором, давление в соответствии с законами гидродинамики передается практически мгновенно и является производной плотности и температуры. Одновременно, в силу наличия в системе градиента температур, формируются зоны с различной плотностью раствора. В соответствии с РТ-зависимостью в верхних, более холодных, частях жил плотность растворов несколько выше, чем в нижних, более горячих, но давление в системе в целом является величиной постоянной.

Основным условием миграции раствора и кристаллизации вещества при синтезе минералов является наличие в системе температурного градиента, обуславливающего возникновение внутри автоклава движения — конвекции раствора из более горячей зоны в холодную (<sup>9</sup>). Роль диффузии в миграции вещества незначительна. В связи с тем, что природное минералообразование чаще всего также протекает в поле градиента температур, можно обоснованно утверждать превалирующую роль (наряду с другими факторами) механизма конвекции в движении минерализованных растворов. Более того, признание описываемой модели позволит предложить удовлетворительное решение проблемы баланса вод, так как механизм конвекции предполагает многократное использование гидротермального раствора, подобно тому как это происходит в автоклаве (<sup>9</sup>).

При изучении гидротермальных месторождений нередко отмечается вертикальная зональность их строения, объясняемая сменой состава растворов, режима кислотности — щелочности и т. д. Анализ вертикальной зональности в рамках предлагаемой модели получает несколько иное толкование. Дело в том, что в жилах значительной вертикальной протяженности при наличии температурного градиента гидротермальные растворы, т. е. высокотемпературные растворы электролитов, претерпевают пространственную дифференциацию.

К числу типичных систем в природном минералообразовании относятся карбонатные, хлоридные и хлоридно-бикарбонатные. В связи с этим анализ ионных равновесий в указанных системах в условиях, максимально соответствующих природному минералообразованию, имеет принципиальное значение. По данным (<sup>10</sup>), в интервале 100—300° степень гидролиза ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  возрастает с увеличением температуры, что приводит к повышению щелочности водных растворов. Проведенные нами исследования подтвердили, что в интервале 300—520° степень гидролиза указанных ионов продолжает возрастать (<sup>11</sup>). Следовательно, можно ожидать, что в условиях гидротермального синтеза минералов и природного минералообразования из водных растворов карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов, осуществляемого при наличии температурного градиента, между зонами должно наблюдаться различие в щелочности. В верхних, более холодных зонах (участках жил) рН растворов будет несколько ниже по сравнению с более горячими зонами. Этот вывод представляется самым важным. Следует признать, что зависимость степени гидролиза карбонатов

от температуры обуславливает изменение щелочности, но не является единственным источником описанной пространственной дифференциации. Другим важным фактором, регулирующим изменение щелочности, является высокая подвижность образующегося и селективно накапливающегося в верхней зоне  $\text{CO}_2$  (<sup>12</sup>). Чем больше величина  $\Delta t$ , тем интенсивнее будет протекать процесс миграции  $\text{CO}_2$  (см. табл. 1). В природных системах, содержащих  $\text{CO}_2$  на фоне высокой концентрации солей, например хлоридов, в соответствии с экспериментальными данными (<sup>13</sup>) растворимость  $\text{CO}_2$  резко падает, что приводит к накоплению ее в собственную фазу.

Таблица 1

Раствор (система), M	Характеристика системы	$t$ , °C *	$\Delta t$ , °C	рН раствора после опыта		$\Delta \text{рН}$
				нижний автоклав	верхний автоклав	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1,0	Гомогенная $P = 500 \text{ кг}/\text{см}^2$	350	25	10,70	10,57	0,13
		350	50	10,80	10,48	0,32
		350	100	11,80	10,40	0,70
		350	150	11,94	10,58	1,36
		350	250	13,20	10,20	3,00
$\text{NaCl}$ 0,5 0,1 0,1 0,1	Гомогенная	300	50	6,05	5,84	0,21
	Гетерогенная	350	0	9,44	7,41	2,03
		400	50	8,04	6,82	1,22
		400	100	9,24	6,75	2,47

\* Температура в нижней зоне.

Из рассмотрения изложенных данных следует объяснение температурной зависимости состава включений в кристаллах кварца. Кристаллизация кварца в условиях высоких температур происходит из растворов с высокой степенью гидролиза карбонатного и бикарбонатного ионов, что и приводит к накоплению в системе собственной жидкой фазы  $\text{CO}_2$ , захватываемой растущими кристаллами. При прогрессивном падении температуры степени гидролиза уменьшаются и в системе накапливается бикарбонатный ион, который и присутствует в низкотемпературных генерациях кварца. Таким образом, наличие и концентрация  $\text{CO}_2$  во включениях могут служить дополнительным критерием температурных условий кристаллизации минералов. Этот вывод подтверждается данными по закономерному уменьшению концентрации  $\text{CO}_2$  во включениях параллельно падению температуры кристаллизации (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

С точки зрения анализа строения и свойств природных гидротермальных систем большой интерес представляет поведение в водных растворах  $\text{NaCl}$  при наличии температурного перепада. Общепринято, что растворение  $\text{NaCl}$  в воде протекает в результате гидратации и обусловлено высокими значениями  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ . Однако так же хорошо известно, что водный раствор  $\text{NaCl}$  имеет отчетливую щелочную реакцию. Следовательно, растворение  $\text{NaCl}$  происходит и по механизму гидролиза. Наиболее отчетливо описанные свойства растворов  $\text{NaCl}$  проявляются в высокотемпературной области по мере увеличения температуры и падения  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$  (<sup>14</sup>, <sup>15</sup>).

Экспериментальное изучение дифференциации состава раствора в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  проводилось в зависимости от плотности и величины  $\Delta t$  в интервале до  $400^\circ$  (см. табл. 1). Анализ результатов подтверждает, что в указанной системе действительно имеют место процессы гидролиза и дифференциации. Величина  $\Delta \text{рН}$  зависит от  $\Delta t$ , гомогенности — гетерогенности системы. Естественно, прямым доказательством обоснованности изложенной модели могут служить опыты по кристаллизации кварца в растворах  $\text{NaCl}$ . С этой целью и были проведены эксперименты по выращиванию кварца на затравку из растворов  $\text{NaCl}$ . За 20 суток вес пластин уве-

личивался в зависимости от условий опытов на 50–100 %. Тяжелая фаза в системе не наблюдалась. Анализ показал, что растворимость шихты и скорость кристаллизации зависят от  $\Delta t$ , определяющего пространственное разделение продуктов гидролиза NaCl, и температуры в зоне растворения, определяющего глубину протекания процесса гидролиза.

В соответствии с развиваемой моделью механизм протекающих процессов в описанных опытах представляется как гидролиз NaCl в нижней части автоклава с образованием NaOH и HCl и миграцией последней в верхнюю зону сосуда. Щелочный раствор в нижней зоне вступает во взаимодействие с кварцевой шихтой с образованием насыщенного раствора:  $\text{SiO}_2 + \text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}[\text{Si}(\text{OH})_5]$ . Подобный раствор конвекционными потоками переносится в верхнюю камеру автоклава, где комплекс  $\text{Si}(\text{OH})_5^-$  гидролизуется с образованием кварца и вновь NaCl:  $\text{Na}[\text{Si}(\text{OH})_5] + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + \text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Хлористый натрий вновь вовлекается конвекционными потоками в нижнюю зону, вновь гидролизуется, и процесс повторяется.

Таким образом, из предложенной модели организации гидротермального процесса следует, что наиболее существенно на величину  $\Delta p\text{H}$  влияет  $\Delta t$ . Следовательно, вертикальная зональность наиболее отчетливо должна проявляться при залегании жил в резко градиентных условиях (зональность по минеральному составу, химическому составу включений, их плотности, pH). Можно полагать, что если природные растворы имеют чаще всего хлоридно-бикарбонатный состав, то это значит, что миграция минерального вещества в градиентных системах происходила в щелочных растворах, в виде гидроксокомплексов, а кристаллизация является результатом разрушения (гидролиза) ранее устойчивых форм в кислых средах.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт минерального сырья  
Москва

Поступило  
26 III 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Тугаринов, В. Б. Наумов, Геохимия, в. 3 (1972). <sup>2</sup> И. Л. Ходаковский, В сборн. Минералогическая термометрия и барометрия, М., 1965.  
<sup>3</sup> J. M. Anderson, Am. J. Sci., 265, 1 (1967). <sup>4</sup> В. С. Балицкий, Тр. Всесоюзн. ц.-и. инст. синтеза мин. сырья, 12, (1970). <sup>5</sup> А. С. Грейтон, Природа рудообразующего флюида, М., 1946. <sup>6</sup> А. М. Овчинников, Тр. Лаб. вулканол. АН СССР, в. 19 (1961). <sup>7</sup> А. Г. Бетехтин, В кн. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, Изд. АН СССР, 1953. <sup>8</sup> В. Линдгрен, Минеральные месторождения, М., 1934. <sup>9</sup> Н. Н. Шефтель, В кн. Вопр. геохимии и минералогии, Изд. АН АН СССР, 1965. <sup>10</sup> Б. Н. Рыженко, В кн. Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур, «Наука», 1965. <sup>11</sup> В. Н. Румянцев, И. Г. Ганеев, Тез. докл. VIII Всесоюзн. совещ. по экспериментальной минералогии и петрографии, Новосибирск, 1968. <sup>12</sup> В. Н. Румянцев, М. А. Менковский, И. Г. Ганеев, Неорганические материалы, 8, 5 (1972). <sup>13</sup> С. Такеноучи, Дж. Кеннеди, В кн. Термодинамика постмагматических процессов, М., 1968. <sup>14</sup> Х. Л. Барнес, Дж. Эрпст, В кн. Термодинамика постмагматических процессов, М., 1968. <sup>15</sup> Х. Л. Барнес, А. Дж. Эллис, В кн. Геохимия гидротермальных рудных месторождений, М., 1970.