

И. Г. ГАНЕЕВ

**РАСТВОРИМОСТЬ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КРЕМНЕЗЕМА
В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 3 VII 1974)

Постоянное присутствие в составе газовой-жидких включений в значительных концентрациях хлоридов щелочных металлов послужило основанием для выдвижения гипотезы о переносе кремнезема хлоридными растворами (1-3). Однако экспериментальное изучение растворимости SiO₂ в хлоридных растворах в широком интервале T, P и концентраций не подтверждают возможность переноса в них кремнезема в ощутимых количествах (4-6).

С целью дополнительного анализа устойчивости кремнезема в хлоридных растворах была исследована растворимость кварца в интервале 250—500° (см. табл. 1). Как следует из экспериментальных данных, раствори-

Таблица 1

Растворимость кварца в хлоридных растворах (г/л) *

T, °C	1,5 M NaCl	3,0 M NaCl	4,5 M NaCl	H ₂ O (14) **
250 {	0,66 } (90)	0,66 } (90)	0,49 } (90)	0,60
	0,69 }	0,55 }	0,46 }	
300 {	1,02 } (90)	0,97 } (90)	0,85 } (90)	0,90
	1,10 }	0,90 }	0,80 }	
350 {	2,15 } (90)	1,74 } (90)	1,61 } (90)	1,30
	2,03 }	2,28 }	2,67 }	
400 {	2,22 } (65)	2,41 } (75)	2,30 } (80)	1,75
	2,11 }			
	2,12 }			2,10
	3,83 }	4,94 } (62)	5,35 } (70)	
450 {	3,66 } (60)			2,40
	3,75 }			
	3,77 }			
500 {	4,18 } (60)	4,60 } (65)	6,03 } (70)	2,40
	3,98 }		5,32 }	
			5,45 }	

* Величины в скобках — коэффициент заливки автоклава, %.

** При 1000 бар.

мость кварца в растворах NaCl до 300° незначительно отличается от растворимости в чистой воде. Более того, в низкотемпературном интервале с увеличением концентрации электролита наблюдается тенденция к уменьшению растворимости кварца. Однако выше 350° растворимость кварца начинает возрастать, существенно превосходя растворимость в воде. В указанном интервале температур наблюдается отчетливая инверсия свойств растворителя: с увеличением концентрации хлористого натрия растворимость резко возрастает. Описанные эксперименты получают удовлетворительное объяснение, если допустить растворимость NaCl в высокотемпературной области по механизму гидролиза. Склонность NaCl к гидролизу при повышенных температурах отмечалась неоднократно, однако известные

экспериментальные данные относятся к области низких давлений пара (^{7, 8}).

Растворение NaCl в воде протекает в результате гидратации и обусловлено высоким значением диэлектрической проницаемости воды. Однако водный раствор хлористого натрия имеет отчетливую щелочную реакцию. Следовательно, растворение NaCl происходит и по механизму гидролиза. Наиболее убедительно склонность к гидролизу NaCl в водных растворах проявляется в высокотемпературной области и связана с эволюцией свойств воды. Сильные электролиты — KCl, NaCl, KOH, NaOH, HCl в области высоких температур становятся слабыми, причем $K_{\text{дисс}}$ HCl на 1,5—2,0 порядка меньше $K_{\text{дисс}}$ других перечисленных электролитов (⁹). В результате существенно возрастает процесс гидролитического расщепления KCl и NaCl с образованием наиболее прочного в данных условиях нейтрального комплекса HCl и соответственно KOH и NaOH. Таким образом, в области высоких температур водные растворы хлоридов натрия и калия начинают проявлять все более щелочные свойства.

Положительная температурная зависимость растворимости кварца в 1,5 M растворах NaCl, по нашему мнению, подтверждает правомерность описанного механизма растворения хлористого натрия. Сложный характер растворимости кварца в растворах NaCl высокой концентрации является отражением концентрационной зависимости степени гидролиза хлористого натрия. Возрастание растворимости кварца в изученной системе можно удовлетворительно объяснить увеличением концентрации щелочи, образующейся при гидролизе NaCl, так как опыты по растворимости кварца в HCl исключают возможность растворения кремнезема с образованием хлор-комплексов кремния в водных растворах. В приводимом случае растворимость (г/л) определялась при $P=500$ кг/см² и $T=300^\circ\text{C}$:

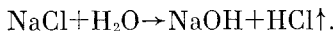
1 M HCl	3,0 M HCl	5,0 M HCl	H ₂ O (¹⁴)
0,76	0,51	0,38	0,80
0,75	0,56		

Анализ экспериментальных данных по растворимости кремнезема в растворах NaCl значительной концентрации свидетельствует об отчетливом возрастании растворимости кварца, однако совершенно недостаточном для объяснения миграции огромных масс кремнезема гидротермальными растворами.

Предпринятые дополнительные экспериментальные исследования по изучению условий перекристаллизации кварца и кремнезема в хлоридных растворах при наличии в строении теплового поля температурного градиента показали, что только при 350° и выше наблюдается значительная перекристаллизация кварца с образованием хорошо ограниченных кристаллов. Одновременно установлено, что чем выше концентрация хлористого натрия, тем ниже температура, при которой наблюдается массовый перенос кремнезема. Характерной особенностью перекристаллизации кварца является застывание кристаллами верхней зоны автоклава, подобно тому как это имеет место в природных кварцевых жилах: происходит полное исчезновение путей движения растворов.

Естественно возникает вопрос о причинах столь высокой подвижности кремнезема в растворах хлористого натрия при наличии температурного перепада. Градиентное строение теплового поля вокруг рудных тел, в том числе и кварцевых жил, в момент их формирования не требует специального аргументирования. Геологические наблюдения свидетельствуют о залегании протяженных жильных образований в различных геотермических зонах, а систематические термометрические исследования подтверждают, что корневые части подобных образований постоянно имеют более высокую температуру образования, чем апикальные (¹⁰). Следовательно, можно с полным основанием использовать результаты, полученные при изучении строения и свойств водных растворов электролитов, для анализа условий формирования рудных тел (¹¹).

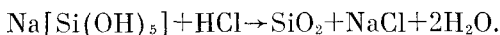
Как было показано в результате изучения ряда бинарных систем, при условии наличия температурного перепада в них формируются зоны с различной щелочностью — кислотностью в результате гидролиза солей и постоянного вывода легколетучего продукта гидролиза из сферы реакции в верхнюю зону автоклава (¹¹⁻¹³). В результате в верхней зоне автоклава возникают кислоты, а в нижней — щелочные растворы. Степень химической контрастности составов растворов в зонах зависит от величины температуры в нижней зоне и температурного перепада. В растворах NaCl в режиме опытов имеют место следующие реакции:



В нижней зоне формируется щелочной раствор, который взаимодействует с кварцевой шихтой:



Насыщенный раствор конвекционными потоками переносится в верхнюю камеру, где комплекс подвергается кислотному гидролизу с образованием кварца и хлористого натрия:



Основная часть воды и NaCl вновь поступает в систему, и процесс многократно повторяется.

Массовое разрушение в верхней зоне силикатных комплексов приводит к локальному возрастанию на границе кварц — раствор концентрации хлористого натрия, часть которого захватывается растущими кристаллами. Представляется, что высокая концентрация солей в составе включений, приводящая нередко к кристаллизации в них галита, сильвина и тому подобных минералов, не может служить аргументом в пользу их столь же высокой концентрации во всем объеме гидротермального раствора. Вместе с тем, описанные эксперименты свидетельствуют о том, что результаты изучения химического состава включений не отражают строения и свойства гидротермальных растворов в режиме минералообразования, а могут служить лишь для самого общего качественного описания химического состава растворов.

Если обратиться к данным по содержанию во включениях CO₂, то следует признать, что постоянное присутствие CO₂ в значительных количествах в минералах особенно ранних генераций также есть результат селективного накопления в градиентных условиях в верхней части жил CO₂, где он и захватывается растущими кристаллами (¹¹).

Из признания градиентной модели строения теплового поля вокруг рудных тел в процессе их формирования следует ряд важных следствий. Состав включений в минералах одной генерации будет закономерно изменяться по падению рудного тела: включения в минералах из корневых частей жил будут иметь более высокие значения pH, меньшую плотность и минимальное количество газовой составляющей.

Всесоюзный научно-исследовательский институт минеральных ресурсов
Москва

Поступило
26 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, М., 1953. ² А. И. Захарченко, Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил, М., 1955. ³ Н. Ю. Икорникова, Геол. рудн. месторожд., № 5 (1962). ⁴ Н. И. Хитаров, Тр. IV совещ. по эксп. минерал. и петрогр., в. 2, М., 1952. ⁵ G. M. Anderson, C. W. Burnham, Am. J. Sci., v. 265, № 1 (1967). ⁶ В. С. Балицкий, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. синтеза мин. сырья, т. 12 (1970). ⁷ F. Clews, H. Thompson, J. Chem. Soc., v. 421, № 717, 7 (1922). ⁸ О. И. Мартынова, Ю. Ф. Самойлов, ЖНХ, т. 2, № 12 (1957). ⁹ Х. Л. Барнс, А. Дж. Эллис, В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений, М., 1970. ¹⁰ Д. В. Рундквист, Зап. Всесоюз. мин. общ., т. 95, № 5 (1966). ¹¹ И. Г. Ганеев, ДАН, т. 214, № 5 (1974). ¹² И. Г. Ганеев, Геохимия, № 6 (1968). ¹³ В. Н. Румянцев, И. Г. Ганеев, И. С. Рез, В сб.: Рост кристаллов, т. 9, М., 1972. ¹⁴ G. S. Kennedy, Econ. Geol., v. 45, № 7 (1950).