

А. М. МАСАЛОВИЧ

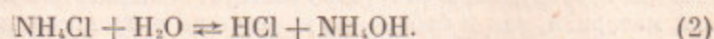
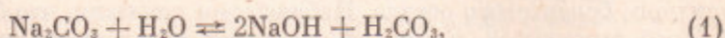
**МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ОСНОВНЫХ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ
ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 9 II 1970)

Рост кристаллов в искусственных гидротермальных системах осуществляется с применением наиболее эффективных растворителей, которые установлены экспериментальным путем (¹⁻⁶), и в меньшей мере на основании анализа газовой-жидких включений в минералах (¹). При детальном изучении растворимости минералов в растворителях появляется возможность управлять процессом выращивания кристаллов, создавая пересыщенные растворы при температурном градиенте. Предварительно устанавливают границы между стабильной, метастабильной и лабильной областями насыщения (¹), в которых растворы устойчивы, возможен рост кристаллов на затравку и спонтанная кристаллизация.

Спонтанная кристаллизация некоторых минералов легко достигается в одних растворителях, но не наблюдается в других при высокой концентрации соединений в растворе. Такие факты широко известны (^{3, 6, 7}), но не получили удовлетворительного объяснения. Очевидно, анализ экспериментальных данных и установление некоторых общих закономерностей поведения минералов в основных растворителях может оказаться полезным при изучении процессов рудообразования и искусственного выращивания кристаллов.

Спонтанная кристаллизация наиболее распространенных минералов в гидротермальных месторождениях — кварца и пирита — легко осуществима при температурном градиенте в растворах Na_2CO_3 и NH_4Cl , в которых мал температурный диапазон метастабильной области пересыщения. Растворимость кварца и пирита в растворах этих солей значительно выше, чем в хлористом натрии той же молярности. Следовательно, их эффективность обусловлена не влиянием ионной силы раствора, которая примерно одинакова, а значительной степенью гидролиза соединений при высоких температурах. Бикарбонат натрия является солью сильного основания и слабой кислоты, хлористый аммоний — солью слабого основания и сильной кислоты; гидролиз этих соединений приводит к образованию щелочных и кислых растворов:



Сравнительно небольшое увеличение активности водородных ионов приводит к значительному уменьшению активности (⁸) ионов S^{2-} (а также S_2^{2-}) и вследствие этого к повышению растворимости сульфидов. Увеличение щелочности растворов повышает растворимость кварца (⁹). Максимальная растворимость кварца и пирита достигается в растворах NaOH и HCl соответственно (табл. 1), но спонтанной кристаллизации не наблюдается при сохранении одинакового температурного градиента, растворы обладают определенной термической устойчивостью, т. е. метастабильная область насыщения расширяется в температурном диапазоне. В растворах NaOH выращивают кристаллы кварца на затравку (¹), пирит кри-

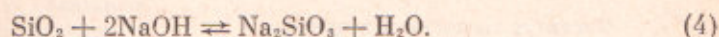
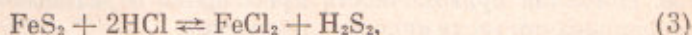
Результаты гидротермальной перекристаллизации пирита и кварца

№ опыта	Т-ра в зоне растворения, °С	Растворитель	Растворимость, г/л	Примечание
п-5	404	2M NH ₄ HCl	9,9	Активная кристаллизация в холодной зоне автоклава
п-3	404	2M NH ₄ HCl	9,2	
п-2	406	2M NaCl	>1,0	
п-7	405	2M NaCl, 0.01 M HCl	~1,0	
п-8	407	2M NaCl, 0.01 M HCl	6,5	
п-10	404	0,50M HCl	17,5	Нет кристаллизации в холодной зоне автоклава
п-11	403	0,25M HCl	8,2	
Q-1	350	Na ₂ CO ₃ pH 10—11	35—50	Активная кристаллизация в холодной зоне
Q-2	350	NaOH pH 13,5	120—160	Нет кристаллизации в холодной зоне

Примечание. Температурный градиент между зоной растворения и кристаллизацией 34—36° в опытах с пиритом (п) и 15° в опытах с кварцем (Q). Опыты с кварцем — из (7).

сталлизуется в присутствии HCl в горячей зоне автоклава, в результате образуются совершенные кристаллы. Аналогичное действие оказывают рассматриваемые минерализаторы на другие окисные и сульфидные соединения, поэтому выявление механизма их действия особенно важно.

При выращивании кристаллов методом температурного градиента в зоне растворения достигается равновесие между твердой фазой и растворителем, что в конкретном случае упрощенно можно представить в виде:



В зависимости от направления изменения активности или концентрации HCl и NaOH с понижением температуры метастабильная область устойчивости растворенных веществ расширяется или сужается, т. е. отсутствует или проявляется спонтанная кристаллизация в зоне пониженной температуры. Детальное изучение растворимости минералов не выявляет причины такого различного действия растворителей, которая однозначно устанавливается при анализе данных с позиции современных исследований свойств высокотемпературных растворов.

С понижением температуры степень гидролиза солей типа Na₂CO₃ и NH₄Cl уменьшается. В зоне кристаллизации (холодной зоне) степень гидролиза ниже, чем в зоне растворения, следовательно, ниже равновесная концентрация щелочи и кислоты. Это приводит к смещению равновесия реакций (уравнения (3) и (4)) влево, резкому пересыщению растворов и спонтанной кристаллизации. Регулируя температурный перепад между горячей и холодной зонами автоклава, мы тем самым регулируем изменение щелочности и кислотности (ΔpH) в определенном диапазоне. Следовательно, все эксперименты по перекристаллизации сульфидов, кварца и многих других минералов в растворах Na₂CO₃ и NH₄Cl, а также в растворах других солей сильных оснований и слабых кислот и слабых оснований и сильных кислот методом температурного градиента подчеркивают определяющую роль изменения кислотно-щелочных свойств послемагматических растворов при выделении минералов в эндогенных процессах и являются прямым экспериментальным подтверждением соответствующих теоретических выводов Д. С. Коржинского⁽¹⁰⁾.

Диссоциация NaOH и HCl, а также других сильных оснований и кислот повышается с понижением температуры при постоянном давлении или

объеме (⁸, ¹¹, ¹⁴), т. е. увеличивается активность ионов OH^- и H^+ при неизменной концентрации электролитов, что приводит к расширению метастабильной области устойчивости веществ из-за смещения равновесия транспортных реакций (уравнения (3) и (4)) вправо. Этот факт имеет важное значение для объяснения переноса сульфидов послемагматическими растворами, постоянное увеличение активности водородных ионов в которых с понижением температуры (вплоть до среднетемпературной области) предсказано теоретически (¹³) и подтверждено экспериментально (¹¹, ¹²).

С понижением температуры возрастает степень диссоциации солей сильных оснований и кислот (типа NaCl и KCl), следовательно в холодной зоне автоклава ионная сила раствора выше, чем в горячей, но это изменение оказывает заметно меньшее влияние на активность ионов растворенных соединений, чем эффект изменения кислотно-щелочных свойств раствора. Поэтому спонтанная кристаллизация минералов в растворах этих солей осуществима, так же как и в присутствии электролитов средней силы.

Как следует из приведенных данных, в условиях температурного градиента изменение кислотно-щелочных свойств и ионной силы в растворах минерализаторов определяет изменение активности ионов растворенных веществ, что приводит к расширению или сужению метастабильной области пересыщения. В этом заключается механизм действия минерализаторов при спонтанной кристаллизации и росте совершенных кристаллов.

Таким образом, объяснен механизм действия основных растворителей при кристаллизации, что является необходимым условием обоснования принципа выбора растворителей при выращивании совершенных кристаллов. Показана правомочность применения отдельных растворителей при моделировании геохимических процессов.

Институт геологии и геохимии
Уральского филиала Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
6 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Т. Вильке, Методы выращивания кристаллов, 1968. ² Н. Ю. Икорникова, Геология рудных месторождений, № 5 (1962). ³ W. M. Barnard, Econ. Geol., 61, 1297 (1966). ⁴ W. M. Barnard, Econ. Geol., 62, 138 (1967). ⁵ R. A. Laudise, E. D. Kolb, J. P. De Neufville, Am. Mineral., 50, 382 (1965). ⁶ А. В. Дропов, И. Г. Ганеев, Геол. рудн. месторожд., № 6 (1968). ⁷ И. Г. Ганеев, Геохимия, № 6 (1968). ⁸ Б. И. Рыженко, Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур, 1965, стр. 96. ⁹ В. М. Anderson, C. W. Bigham, Geol. Soc. Am. Spec. Paper, № 82, 4 (1965). ¹⁰ Д. С. Коржинский, Геохимия, № 7, 3 (1956). ¹¹ E. U. Franck, Zs. phys. Chem., 8, 107, 192 (1956). ¹² Л. Н. Овчинников, А. М. Масадович, ДАН, 178, № 1 (1968). ¹³ Д. С. Коржинский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12, 3 (1957). ¹⁴ Л. Н. Овчинников, А. М. Масалович, Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала, 6, 3 (1968).