

И. Г. ГАНЕЕВ, В. Т. ПОКАЛОВ

**ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГРАДИЕНТ — ФАКТОР ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, ЗОНАЛЬНОСТИ
И ВЕРТИКАЛЬНОЙ ПРОТЯЖЕННОСТИ
ВОЛЬФРАМИТ-МОЛИБДЕНИТ-КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 IV 1974)

Гидротермальное минералообразование протекает в широком интервале температур и давлений при наличии в системе температурного градиента, обусловленного формированием жильных тел с вертикальной протяженностью в сотни метров в различных геотермических зонах. Условием сохранения и поддержания внутри жил высокого давления является их замкнутость в верхних частях, которая обусловлена образованием их на значительной глубине, под экраном вмещающих пород. Именно в подобных геологических условиях происходит формирование высокотемпературных жильных месторождений с молибденовым и вольфрам-молибденовым оруденением. Они тесно связаны с аплкальными частями материнских гранитных плутонов, располагаясь в их экзо- и эндоконтактах, как, например, месторождения Умалтинское, Восточно-Коунрадское, Акчатауское, Караобинское и др. (¹).

Кварцевые жилы на этих месторождениях крутопадающие, расположены кулисообразно, группируясь в зоны одного или двух направлений. Протяженность кулис по простиранию достигает нескольких сотен метров, то же наблюдается и по их падению. Мощность жил колеблется от 10—15 см до 1—2 м, достигая иногда 8—10 м. Резкое изменение мощности (пережимы или раздувы), наблюдающееся при выполаживании углов падения жил или на их изгибе по простиранию, является одним из свидетельств образования жил путем выполнения полостей. Жилы сложены крупнокристаллическим светлым кварцем, в котором в небольшом количестве присутствуют мусковит, флюорит, местами топаз и жильбертит, иногда (как, например, на Восточно-Коунрадском месторождении) на нижних горизонтах в жильном выполнении появляются крупные кристаллы микроклина. Главные рудные минералы представлены молибденитом, пиритом, вольфрамитом. Последний частично бывает замещен шеелитом. В ряде месторождений в небольших и незначительных количествах присутствуют касситерит, висмутин, берилл, ильменорутил и рутил. Рудные минералы распределены в жилах неравномерно. Нижние горизонты жил, как правило, слабооруденены или практически безрудны. Наиболее обогащенными являются средние горизонты, что особенно ярко проявляется на Восточно-Коунрадском месторождении. Типичным является уменьшение отношения вольфрама к молибдену сверху вниз. Пирит наиболее распространен в верхних частях жил, а к низу его содержание постепенно уменьшается.

Кварцевые жилы сопровождаются симметрично расположенными зонами гидротермально измененных пород, представленных кварцевыми, топаз-кварцевыми, слюдястыми и слюдясто-кварцевыми грейзенами, а также в различной степени мусковитизированными и серицитизированными гранитами. Метасоматическая колеска типична для процесса кислотного выщелачивания. Ее внутреннюю зону составляет слюдясто-кварцевый агре-

гат, в котором отношение содержания слюды к содержанию кварца колеблется в широких пределах. Далее следует зона сильно серицитизированного гранита, где, помимо кварца и серицита, присутствует калиевый полевой шпат исходного гранита с пертитам, замещенными серицитом. В следующей зоне — серицитизированном граните — неизменными сохраняются кварц, калиевый полевой шпат и пертиты в нем; плагиоклаз частично замещен серицитом; полностью отсутствует биотит. Внешняя зона метасоматических изменений представлена слабо серицитизированным гранитом, в котором степень серицитизации плагиоклаза еще меньше, чем в серицитизированном граните; здесь же встречаются реликты биотита, который в основной своей массе замещен агрегатом мусковита, хлорита, карбоната, лейкоксена и магнетита.

Полную колонку метасоматических изменений обычно можно наблюдать на верхних горизонтах месторождений, а ниже степень изменения вмещающих пород уменьшается; вследствие выклинивания сначала зоны слюдисто-кварцевого агрегата, затем сильно серицитизированного гранита и далее серицитизированного гранита. В связи с корневыми частями жил обычно наблюдаются слабо серицитизированные или почти не измененные граниты.

При взаимодействии гидротермальных растворов с гранитами состав растворов изменялся в направлении достижения равновесия с гранитами. Показателем наибольшей кислотности гидротермальных растворов в верхних частях жил является полный или частичный переход в раствор алюминия, что характерно для зон кварцевых, топаз-кварцевых и слюдисто-кварцевых грейзенов. По мере продвижения растворов к неизменным гранитам через охарактеризованные выше зоны метасоматической колонки происходило их обогащение калием и натрием, вследствие чего повышалась их щелочность. Поэтому растворы, формировавшие зоны слабо серицитизированного гранита, где новообразованные минералы представлены ассоциацией мусковита, карбоната, хлорита, магнетита и лейкоксена при сохранении ортоклаза и большей части плагиоклаза, по-видимому, были близнеутральными или даже слабо щелочными. Учитывая строение околожилных измененных пород, а также наличие микроклина в корневых частях жил, следует сделать вывод, что кислотность рудоносных растворов повышалась по мере их продвижения вверх от слабо щелочных до кислых на расстоянии 250—300 м.

С точки зрения анализа строения и свойств гидротермальных растворов большой интерес представляет поведение в водных растворах наиболее характерных для природных систем солей — NaCl , Na_2CO_3 , NaF , K_2CO_3 , CaCl_2 , Na_2S и ряда других при наличии температурного градиента. Известно, что растворение NaCl в воде протекает в результате гидратации и обусловлено высокими значениями $E_{\text{H}_2\text{O}}$. Однако также известно, что водный раствор NaCl имеет отчетливую щелочную реакцию. Следовательно, растворение NaCl происходит и по механизму гидролиза. Наиболее отчетливо описанные свойства растворов NaCl проявляются в высокотемпературной области по мере увеличения температуры и падения $E_{\text{H}_2\text{O}}$. Таким образом, в области высоких температур растворы NaCl в результате энергичного гидролиза приобретают щелочные свойства (², ³).

Наиболее интересные результаты были получены при изучении водных растворов электролитов в рамках градиентной модели строения теплового поля вокруг жильных тел (см. табл. 1) (⁴⁻⁶). Эксперименты свидетельствуют о том, что при наличии в системе Δt растворы электролитов испытывают пространственную дифференциацию с формированием в верхней зоне кислых и в нижней — щелочных растворов. Глубина гидролиза и степень дифференциации растворов зависят от Δt . Прямым доказательством обоснованности предложенной модели могут служить опыты по растворению и кристаллизации кварца — основного жильного минерала в растворах NaCl , подтверждающие, что интенсивность перекристаллизации зависит

Таблица 1

Свойства водных растворов электролитов в градиентном температурном поле

№ п.п.	Т.в.н.а. *, °C	Δt, °C	Кэф. заливки, %	Раствор (конц., М)	рН раствора после опыта		Δ рН	Характеристика системы
					н.а.	в.а.		
1	200	0	50	NaCl (0,25)	7,06	6,75	0,40	Гетерогенная
2	200	0	50	То же	7,45	6,95	0,50	»
3	350	0	25	NaCl (0,10)	9,36	7,41	1,95	»
4	300	50	83	То же	5,97	5,69	0,28	Гомогенная
5	300	50	83	» »	6,05	5,84	0,21	»
6	400	50	23	» »	8,04	6,82	1,22	»
7	400	100	25	» »	8,98	6,48	2,50	»
8	500	200	58	» »	6,63	3,07	3,56	»
9	300	100	80	CaCl ₂ ·9H ₂ O (0,25)	8,54	5,54	3,00	Гетерогенная
10	300	100	80	NaF (0,5)	6,90	5,21	1,69	»
11	300	100	80	То же	7,50	6,35	1,15	»
12	400	100	85	CaCO ₃ (0,35)	7,70	7,25	0,45	Гомогенная
13	400	100	85	То же (0,05)	7,90	6,55	1,35	»

* н.а. — нижний автоклав (верхний автоклав — в.а., см. далее).

от температуры в зоне растворения и Δt , определяющих глубину гидролиза и пространственного разделения продуктов гидролиза. Механизм протекающих процессов представляется как гидролиз NaCl в нижней зоне автоклавов с образованием NaOH и HCl и накоплением последней в верхней части. Нижний щелочной раствор вступает во взаимодействие с кварцем с образованием гидроксокомплексов кремния, мигрирующего с конвекционными потоками в верхнюю камеру. Здесь комплекс в результате кислотного гидролиза разрушается с образованием кварца и вновь хлористого натрия: $\text{NaOH} + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}[\text{Si}(\text{OH})_3]$; $\text{Na}[\text{Si}(\text{OH})_3] + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + \text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Хлористый натрий снова вовлекается конвекционными потоками в нижнюю зону, вновь гидролизуется, и процесс повторяется (*).

Таким образом, экспериментальное моделирование процесса гидротермального минералообразования в градиентных условиях с использованием солей, постоянно присутствующих в составе газовой-жидких включений, подтвердило наличие в исследованных системах пространственной дифференциации растворов. Указанный вывод представляется принципиальным, так как, по нашему, мнению, наиболее близко отражает процессы, протекающие в условиях природного минералообразования. Если принять градиентную модель строения теплового поля вокруг жильных тел, то неизбежно признание формирования и в природных условиях в подобных телах контрастных по химическому составу зон, между которыми наблюдается переходная область по кислотности — щелочности. Экспериментально установленные процессы гидролиза в градиентных условиях таких не гидролизующихся в изотермических условиях солей, как NaCl, NaF, CaCl₂, позволяют считать наиболее вероятной формой миграции минерального вещества гидроксокомплексы (*).

В свете изложенных экспериментов получают удовлетворительное объяснение факты отсутствия околожильного изменения в корневых частях жил, указывающие на равновесный характер системы щелочной раствор — гранит. Грейзеновые зоны приурочены к верхним частям жил, где наблюдается скопление кислотных компонентов и резкое нарушение равновесия раствор — порода.

Основываясь на тесной ассоциации кварца с вольфрамитом, молибденитом и касситеритом, целесообразно рассмотреть условия их совместного

переноса. По данным (7), соли кремнемолибденовой кислоты устойчивы в щелочных растворах при условии отсутствия сульфидной серы (7). При контакте с сульфидной серой указанный комплекс разрушается с образованием молибденита и кварца. Миграционные возможности кремневольфрамового комплекса в аналогичных условиях выше, и разрушение наблюдается в кислых растворах за счет гидролиза комплекса с образованием вольфрамитов и кварца. Вероятно, поэтому для редкометалльных месторождений столь характерна вертикальная зональность: молибденитовая минерализация встречается ниже, чем вольфрамитовая.

Опыты по совместному переносу вольфрама и кремнезема проводились нами при температуре 420° в зоне растворения, $\Delta t\ 40^{\circ}$ и давления 500 кг/см^2 в растворах 1 M NaCl . Шихта — в виде аморфного кремнезема и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). После опытов в зоне кристаллизации наблюдались хорошо ограненные кристаллы кварца в тесном прорастании с кристаллами вольфрамитов, столь характерные для кварц-вольфрамитовых жил. Механизм протекания описанного опыта представляется как растворение шихты в нижней зоне в результате взаимодействия с щелочными растворами, образования кремневольфрамового комплекса и переноса конвекционными потоками в верхнюю камеру. В зоне растворения происходит кислотный гидролиз комплекса с образованием кварца и вольфрамитов, что находится в полном согласии с расчетными и экспериментальными данными (8).

Многочисленные расчетные и экспериментальные данные по растворению и кристаллизации сульфидов меди, железа, сурьмы, мышьяка, свинца, цинка, ртути указывают на их высокую растворимость в щелочных растворах при условии отсутствия сульфидной серы (9-11). Кристаллизация указанных сульфидов наблюдается предпочтительно или только из кислых растворов. Представляется, что миграция перечисленных элементов в природных растворах происходит в форме гидросококомплексов, а отложение — по мере движения вверх и подкисления (нейтрализации) растворов. Порядок кристаллизации минералов определяется устойчивостью гидросококомплексов в присутствии сульфидной серы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

Поступило
12 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Т. Покалов, Генетические типы и поисковые критерии эндогенных месторождений молибдена, М., 1972. ² Х. Л. Барнс, А. Дж. Эллис, В кн. Геохимия гидротермальных рудных месторождений, М., 1970. ³ Х. Л. Барнс, У. Дж. Эрст, В сб. Термодинамика постмагматических процессов, М., 1968. ⁴ В. Н. Румянцев, М. А. Менковский, И. Г. Ганеев, Неорганические материалы, т. 8, № 5 (1972). ⁵ И. Г. Ганеев, В. Н. Румянцев, IX Всесоюз. совещ. по эксп. и технич. минерал. и петрогр. Тез. докл., Иркутск, 1973. ⁶ И. Г. Ганеев, ДАН, т. 214, № 5 (1974). ⁷ И. И. Хитаров, Л. А. Арутюнян, Б. Н. Рыженко, Геохимия, № 3 (1965). ⁸ Г. Р. Колонин, Г. П. Широносова, В кн.: Матер. по генетич. минерал., т. 7, Новосибирск, 1972. ⁹ И. Г. Ганеев, А. В. Дронов, И. С. Рез, Тр. VIII Всесоюз. совещ. по эксп. и технич. минерал. и петрогр., «Наука», 1971. ¹⁰ Г. Р. Колонин, Тр. VIII Всесоюз. совещ. по эксп. минерал. и петрогр., «Наука», 1971. ¹¹ В. А. Кузнецов, Е. П. Ефремов, Г. Р. Колонин, Геохимия, № 5 (1973).