

Член-корреспондент АН СССР Л. Н. ОВЧИННИКОВ

О РОЛИ SO_2 В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РУДООБРАЗОВАНИИ

Сложилось достаточно устойчивое представление о гидротермальном рудообразующем растворе как о газированной жидкости с непременным и довольно значительным содержанием газовой составляющей. В данном случае хотелось бы обратить внимание на широкое распространение сернистого газа в гидротермальных растворах и на его существенную роль при формировании некоторых важных типов сульфидных месторождений.

Геологически реально допустимая физико-химическая обстановка соответствующих процессов, подкреплённая экспериментальными данными и основанными на них термохимическими и термодинамическими расчётами, приводит многих исследователей к мысли об обязательном нахождении SO_2 (сульфатной серы) как в магматическом расплаве, так и в высокотемпературных гидротермальных растворах (¹⁻¹⁰). По экспериментальным данным (¹⁻³), SO_2 относится к группе хорошо растворимых в магме летучих компонентов: растворимость больше, чем у H_2O . В то же время SO_2 является обычным газом вулканических эманаций. В жидкой лаве и фумаролах его содержание в газовой фазе может достигать 40% и более (^{4, 5}). Замечено, что чем выше температура фумаролы, тем больше отношение $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$. В газах лавовых озёр и высокотемпературных фумарол преобладает SO_2 , а по мере уменьшения температуры появляется H_2S . По (⁴), в момент собственно магматической близповерхностной инъекции выделяющиеся по трещинам кровли газы существенно сернисты, SO_2 в них играет значительную роль.

Было выведено (⁶) достаточно обоснованное заключение о том, что при всех известных нам условиях гидротермального рудообразования в паре или жидких растворах среди соединений серы преобладают H_2S или SO_2 . Взаимоотношения компонентов газовой фазы весьма чувствительно регулируются окислительно-восстановительными реакциями в системе, определяемыми, в свою очередь, главным образом температурной эволюцией расплава или гидротермального раствора. Наиболее чувствительным к этому оказывается содержание H_2S и SO_2 . При высоких температурах всегда будет преобладать SO_2 и, таким образом, всякое повышение температуры приводит к увеличению концентрации SO_2 за счёт уменьшения содержания H_2S , и наоборот.

В частности, были вычислены (⁶) равновесные летучести различных газов над ассоциацией пирит — пирротин — магнетит. Оказалось, что в этой системе при температурах до 575°С преобладает H_2S , а при более высоких — SO_2 . В других рудных системах, которые не восстанавливаются до пирротина, SO_2 может стать главенствующим и при более низких температурах. По (⁹), важное значение в системе $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ сернистый газ и сернистая кислота приобретают уже при температурах свыше 250°. Расчёты (¹⁰) показывают, что вода по отношению к сульфидной сере может являться окислителем и что даже незначительный рост парциального давления P_{O_2} системы будет способствовать переходу сульфидной серы в сульфатную. Иначе говоря, при повышении температуры сульфидная форма нахождения серы должна неизбежно сменяться сульфатной.

Таким образом, по всем имеющимся в нашем распоряжении данным, существование SO_2 (сульфатной серы вообще) в магматическом расплаве

и высокотемпературном рудообразующем растворе не только возможно, но и, по сути дела, неизбежно. Можно было бы не привлекать внимания ко всем этим, хотя и важным, но косвенным данным, если бы не существовали к тому же еще и весьма убедительные геологические наблюдения.

Вполне известен, но не получил должной оценки, такой факт, как широкое распространение во многих сульфидных месторождениях гипогенного ангидрита в нижних горизонтах рудных тел и подрудных толщах вмещающих пород. По ⁽¹¹⁾, присутствие ангидрита на глубоких горизонтах (300 м и более) свойственно широкому кругу эндогенных сульфидных месторождений Cu, Pb, Zn, Au, Mo и др. в различных металлогенических провинциях Советского Союза и мира. Наиболее характерно это для месторождений колчеданной, медно-порфировой, полиметаллической жильной, полиметаллической скарновой рудных формаций.

Обращает на себя внимание то, что зоны ангидритовой минерализации во всех этих месторождениях располагаются гипсометрически ниже (иногда с небольшим перекрытием) зон развития сульфидных руд и уходят на большую глубину, фиксируя корневые части месторождений. Верхняя граница распространения ангидрита (иногда частично превращенного в гипс) проходит в большинстве случаев на расстоянии 300—500 м, иногда 700—800 и даже 1000 м от дневной поверхности ^(11, 13). Вертикальный размах распространения ангидрита зачастую превышает протяженность сульфидного оруденения, составляя сотни метров при этом еще не установленной нижней границе.

Так, например, в подрудных зонах многих уральских колчеданных месторождений, а также месторождений других колчеданосных провинций (Кавказ, Болгария и др.) ангидрит в своем распространении захватывает весьма большие объемы подстилающих руду пород, концентрируясь здесь в громадных количествах с запасами серы по крайней мере того же порядка, что и запасы руд главных металлов в самих месторождениях.

В Кафанском месторождении скопления ангидрита приурочены к зонам рудоконтролирующих разломов; его запасы здесь оцениваются в 10 млн т ⁽¹²⁾. Еще В. Линдгрэн обращал внимание на частое нахождение ангидрита в гипотермальных медно-турмалиновых месторождениях. В жильном серебро-полиметаллическом месторождении Мейфлауер (США, Юта) значительно распространенный ангидрит принадлежит к ранней стадии минерализации и встречается только ниже уровня 625 м ⁽¹³⁾. Ангидрит характерен для многих медно-порфировых месторождений Западного полушария, приурочиваясь к самым внутренним (нижним) частям рудных зон ⁽¹⁴⁾. Авторы сводки по 27 месторождениям этого типа приходят к выводу, что значительная часть серы в рудообразующей системе здесь присутствовала в виде сульфата ⁽¹⁴⁾.

По ⁽¹⁵⁾ и др., ангидрит обычен также и для медно-порфировых месторождений Средней Азии; верхняя граница его распространения на месторождении Кальмакыр, например, располагается в наиболее глубоких участках оруденения, а нижняя — глубже разведанных скважинами участков. Факты широкого распространения ангидрита во многих сульфидных месторождениях разных генетических типов, а также его приуроченности к более глубокому относительно сульфидного оруденения уровню весьма многочисленны и не ограничиваются только приведенными примерами.

Остановимся на некоторых вопросах генетической интерпретации существующей закономерности. Совершенно очевидно, что все приведенные данные, а главное — обязательное присутствие больших масс ангидрита в подрудных частях многих сульфидных месторождений исключают возможность переноса металлов в виде сульфидов. Механизм рудоотложения в этом случае, вероятнее всего, мог быть таким. В отличие от большинства минералов, растворимость ангидрита с понижением температуры увеличивается, и весьма значительно (рис. 1). Его нахождение в нижних горизонтах околорудного (ореольного) пространства однозначно свидетель-

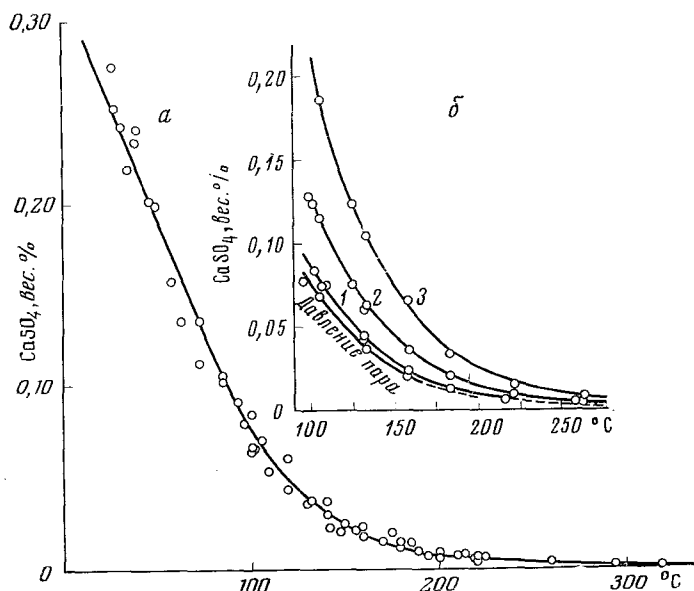
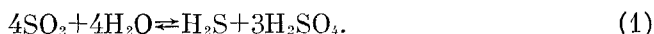


Рис. 1. Растворимость ангидрита в воде (по Х. Д. Холланду ⁽⁸⁾). а — при давлении 1 атм. до 100° и вдоль нижней трехфазной границы при температурах выше 100°; б — вдоль нижней трехфазной границы при общем давлении 100 (1), 500 (2) и 1000 (3) бар

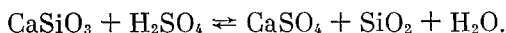
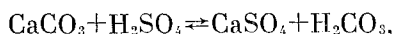
ствует о том, что окисленная сера может действительно присутствовать в гидротермальных растворах при высокой температуре без какой-либо связи с зоной близповерхностного окисления.

Показано ^(7, 8), что если раствор обладает составом, равновесным по отношению к пириту, пирротину и магнетиту, то при достижении им в регрессивном гидротермальном процессе определенной температуры (примерно 500–600°) перегретая вода, в соответствии с экспериментом, начнет реагировать с растворенным в ней сернистым газом. Разрушение и исчезновение SO₂ в таком случае может быть связано с реакцией

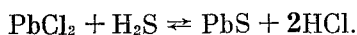


Константа равновесия реакции такова, что практически весь SO₂ должен прореагировать с водой ⁽⁷⁾.

При этом значительная часть сульфата удалится из раствора в результате прямого осаждения ангидрита. Кальций для образования последнего может быть поставлен непосредственно из раствора за счет обменной реакции с его хлоридом или же в результате взаимодействия с карбонатными или силикатными вмещающими породами:



Образующийся в ходе реакции (1) сероводород приведет к сульфидообразованию: или к прямому осаждению сульфидов (пирита, например), или же к возникновению в растворе сульфидных комплексов за счет разрушения их хлоридов:



Возникшие сульфидные комплексы при соответствующем снижении температуры начнут осаждаться в последовательности, отвечающей степени их устойчивости.

Потеря SO_2 растворами и осаждение ангидрита должно в основном завершиться при температурах не ниже 400° (⁷, ⁸). При дальнейшем понижении температуры его растворимость резко возрастает, и, естественно, в собственно сульфидных телах ангидрит почти не наблюдается. В силу этого же ангидрит не появляется в сульфидных месторождениях, формирующихся в условиях средних и низких температур гидротермального процесса. Свидетелем наличия SO_2 в растворах, образующих такие руды, остается барит, не менее ангидрита распространенный в некоторых типах сульфидных месторождений. Для барита характерна ретроградная растворимость, и он равенесен как с высокотемпературными сульфидными парагенезисами — свыше 350° , так и с парагенезисами, возникающими при температурах ниже 250° .

К моменту осуществления указанных выше химических преобразований в гидротермальном растворе и относится инверсия его кислотности — щелочности по Д. С. Коржинскому. Следует заметить также в заключение, что существование окисленной серы в магматическом расплаве или рудоносном флюиде не определяется особо высокими значениями $f\text{O}_2$, как это обычно принято думать. Нельзя не согласиться с (⁹), что фугитивность кислорода, определяемую расчетным путем, надо рассматривать не как реальную, а как условную величину, достаточно удобную для сравнительной характеристики окислительно-восстановительного состояния системы. Вполне очевидна также большая вероятность переноса металлов рудообразующими растворами в виде хлоридов.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Москва

Поступило
11 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Katsura, S. Nagashima, *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 38, № 4, 517 (1974).
² I. C. Stormer, I. C. E. Carmichael, *Econ. Geol.*, v. 68, № 1 (1973). ³ D. Haughton, P. Roeder, B. Skinner, *ibid.*, v. 69, № 4, 451 (1974). ⁴ С. И. Набоко, Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях, М., 1963. ⁵ С. Мацуо, В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов, М., 1965, стр. 61. ⁶ Г. Л. Барнс, Г. К. Чаманский, В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений, М., 1970. ⁷ Х. Д. Холланд, В кн.: Термодинамика постмагматических процессов, М., 1968. ⁸ Х. Д. Холланд, В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений, М., 1970. ⁹ Р. П. Рафальский, Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования, М., 1973. ¹⁰ А. Л. Павлов, ДАН, т. 196, № 4 (1971). ¹¹ Ю. М. Столяров, Зап. Всесоюз. мин. общ., т. 101, № 2 (1972). ¹² А. Г. Казарян, Изв. АН СССР, сер. геол., № 7 (1975). ¹³ I. Nash, *Am. Mineral.*, v. 56, № 1-2, 292 (1971). ¹⁴ I. D. Lowell, I. M. Guilbert, *Econ. Geol.*, v. 65, № 4 (1970). ¹⁵ С. Т. Бадалов, Геол. рудн. месторожд., № 2 (1960).