

На правах рукописи

АКСЮК Анатолий Маркович

**РЕЖИМ ФТОРА В ГЛУБИННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДАХ И
ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ)**

Специальность 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков
полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Москва, 2009

Работа выполнена в Институте экспериментальной минералогии
Российской Академии Наук

Официальные оппоненты:

докт. химич. наук
(ГЕОХИ РАН, г. Москва)

Рыженко Борис Николаевич

докт. геол.-мин. наук
(ИГЕМ РАН, г. Москва)

Аранович Леонид Яковлевич

докт. геол.-мин. наук
(ИГХ СО РАН, г. Иркутск)

Антипин Виктор Сергеевич

Ведущая организация:

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов
(ИМГРЭ) РАН и Министерства природных ресурсов РФ

Защита состоится " ____ " _____ 2009 г. в 11.00 на заседании
диссертационного совета Д 002.109.02 при Институте геохимии и аналитической
химии им. В.И.Вернадского РАН по адресу: 119991 ГСП-1 г. Москва, В-334 ул.
Косыгина 19

e-mail: dissovetal@geokhi.ru
факс: (495) 938-20-54

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН

Автореферат разослан " ____ " _____ 2009 года

Ученый секретарь диссертационного совета
канд. геол.-мин. наук

А.П. Жидикова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Фтор играет важную роль в различных геологических процессах, проходящих в различных условиях, начиная от магматических, гидротермальных и вплоть до приповерхностных. С количественной стороны его поведение остается еще слабо изученным, особенно в геологических флюидах (растворах). Фтор, после воды, углекислоты и хлора – один из основных компонентов природных гидротермальных флюидов и приповерхностных растворов. Высокая химическая активность и способность фтора взаимодействовать с различными металлами с образованием относительно летучих соединений, определяет большую его роль в переносе многих рудных элементов природными флюидами, особенно, при образовании редкометальных месторождений. Содержания фтора в горных породах и минералах изучены широко в отличие от величин его концентрации в гидротермальных флюидах при высоких температурах и давлениях.

Концентрация фтора в геологических растворах и надкритических флюидах является одним из факторов, определяющих физико-химические условия протекания многих геологических процессов. При образовании редкометальных гранитов, пегматитов и месторождений – это один из важнейших параметров их формирования. С количественной стороны роль фтора в геологических флюидах остается еще недостаточно охарактеризованной.

С другой стороны фтор является экологически важным элементом. Он обладает высокой биологической активностью. По деструктивному действию на живое вещество фтор стоит на втором месте после ртути. В питьевой воде диапазон концентраций фтора, безопасных для человека (ПДК), находится в узких пределах 0,6-1,5 мг/л (или в молярных концентрациях M (моль/дм³): $\log M_F = (-4.102) \div (-4.5)$), при более низких концентрациях есть угроза кариеса, при повышенных – флюороза. Поведение фтора в экологически важной геохимической системе порода-почва-вода также изучено слабо с количественной стороны.

Одним из главных путей решения вышеназванных проблем является использование экспериментальных методов исследования, которые позволяют получать важнейшие количественные закономерности изучаемых явлений и разрабатывать экспериментально обоснованные методы оценки поведения фтора в природных глубинных гидротермальных флюидах и приповерхностных растворах.

Целью работы было: 1) разработка экспериментально обоснованных методов количественной оценки содержаний фтора и кремнезема в древних природных эндогенных флюидах; 2) оценка концентраций HF и SiO₂ в гидротермальных растворах рудных месторождений, связанных с гранитами; 3) исследование поведения фтора в системе: порода-почва-F-содержащий водный раствор, что имеет геохимическое и экологическое значение. Таким образом, выполнение поставленных целей дает возможность количественно охарактеризовать роль фтора в геологических процессах от магматических до приповерхностных условий.

Основные задачи исследований:

1. экспериментальная разработка геофториметров, основанных на данных по распределению фтора между минералами с анионным (F-OH) изоморфизмом и зависимости некоторых моновариантных равновесий от концентрации фтора во флюиде;
2. экспериментальное изучение растворимости кварца во фторидных водных растворах в широком диапазоне P - T - m_{HF} параметров;
3. оценка концентраций HF и SiO₂ в геологических флюидах, участвовавших в формировании различных гранитных массивов, пегматитов и месторождений: медно-порфировых, W-Mo, Ta-Nb и скарновых;
4. экспериментальное изучение выщелачивания фтора из горных пород и сорбции его почвами из района Орловского Ta-Nb месторождения в Восточном Забайкалье;

5. разработка фторидного индикатора потенциальной рудопродуктивности гранитов.

Научная новизна работы.

1. Впервые разработана система экспериментально обоснованных геофториметров, позволяющих по составу слюды (флогопит, биотит, мусковит, Li-F-слюда), апатита или(и) топаза оценивать концентрации фтора в природных эндогенных растворах. Выявлено два тренда в поведении фтора, отвечающих инертному и вполне подвижному его поведению.

2. Экспериментально получены при 100 МПа(1 кбар) температурные зависимости концентраций HF во флюиде для моновариантных равновесий:

1) кварц+флюорит+H₂O=волластонит+2 HF и 2) корунд+селлаит+H₂O=шпинель+2HF.

3. Экспериментально изучена растворимость кварца в водно-фторидных растворах в широком диапазоне P - T - m_{HF} параметров и получены оценки концентраций кремнезема во флюидах ряда геологических объектов (W-Mo месторождение Акчатау, Орловское и Этыка Ta-Nb месторождения).

4. Получены экспериментальные данные по выщелачиванию фтора из горных пород и сорбции его почвами из региона Орловского редкометального месторождения.

Практическое значение.

1. Разработанные геофториметры, позволяющие получать оценки концентраций HF во флюидах гранитных массивов и месторождений: медно-порфировых, W-Mo и Ta-Nb, могут быть использованы для оценки рудопродуктивности гранитов, так как уровень концентраций фтора связан с типом рудоносности гранитов. На этой основе разработан фторидный индикатор потенциальной рудопродуктивности гранитов.

2. Результаты экспериментального исследования системы SiO₂-H₂O-HF в широком диапазоне P - T - m_{HF} параметров являются фундаментальной основой при разработке методов синтеза кварца и других кремнезем содержащих минералов (изделий), а так же моделей образования грейзеновых и кварцсодержащих гидротермальных месторождений.

3. Эксперименты по выщелачиванию фтора из пород и его сорбции природными почвами доказали, что фтор может легко выщелачиваться водой из раздробленных горных пород, обогащенных фтором, что может оказаться экологически опасным. Доказанная высокая способность почв сорбировать растворенный фтор может быть использована для разработки экологически безопасных и недорогих методов очистки питьевых и промышленных вод от избыточного фтора.

Основные защищаемые положения:

1. Экспериментально установлены зависимости между концентрацией HF⁰ во флюиде ($M_{HF}^{T,P}$ – молярная концентрация HF при данных P - T условиях, моль/дм³) и температурой для равновесия флогопит-флюид:

$$\log M_{HF}^{T,P} = \log (X_{F-Ph}/X_{OH-Ph}) - 1722/T(K) - 0,2112 + \log a_{H_2O} \quad (\pm 0,069);$$

и для моновариантных реакций:

кварц+флюорит+H₂O=волластонит+2 HF: $\log M_{HF}(Qtz-F1-Wol) = 0,162-2275/T(K) (\pm 0,163)$,

корунд+селлаит+H₂O=шпинель+2HF: $\log M_{HF}(Cor-Spl-Sel) = 0,417-2045/T(K) (\pm 0,025)$.

2. Экспериментально изучена растворимость кварца в водно-фторидных растворах в широком диапазоне P - T - m_{HF} параметров и дано описание системы SiO₂-H₂O-HF в широком диапазоне параметров (500-1000°C, 100-500 МПа и m_{HF} до 1 моль/кг H₂O). Установлено, что при давлении 100 МПа и температурах 500°-700°C, (на интервале, где начинает преобладать гидроксо-фторидные комплексы кремнезема) связь между концентрациями кремнезема и HF описывается выражением, (m – молярная концентрация, моль/кг H₂O): $\log m_{SiO_2} = 0,6083 \log m_{HF} - 0,2027 (\pm 0,098)$. Экспериментально изучена растворимость кварца в водно-фторидной паровой фазе при 200°C. Обобщены экспериментальные данные по растворимости кремнезема в воде вдоль нижней трехфазовой линии.

3. Разработана система экспериментально обоснованных минеральных геофториметров, включающая флогопитовый, биотитовый, мусковитовый, Li-F-

слюдистый, апатитовый и топазовый геофториметры. Геофториметры учитывают сложный состав природных минералов и различное сродство к фтору их основных минералов и позволяют по составу минерала и температуре его образования оценивать реальную концентрацию HF в равновесном флюиде, принимавшем участие в формировании природного парагенезиса, включающего данный минерал:

$$\log M_{\text{HF}}(\text{Phl}) = X_{\text{Mg}}[\log (X_{\text{F}}/(1-X_{\text{F}}))_{\text{Phl}} - 1722/T(\text{K}) - 0,2112] + \log a_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$\log M_{\text{HF}}(\text{Bt}) = \log (X_{\text{F}}/(1-X_{\text{F}}))_{\text{Bt}} - 1722/T(\text{K}) - 1,107 * X_{\text{Mg}} + 0,216(\text{Al}-2) + 0,8958 + \log a_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\log M_{\text{HF}}(\text{Li-mica}) = \log (X_{\text{F}}/(1-X_{\text{F}}))_{\text{Li-mica}} - 1722/T(\text{K}) - 1,107 X_{\text{Mg,Li}} + 0,216(\text{Al}-2) + 0,8958 + \log a_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\log M_{\text{HF}}(\text{Ms}) = \log (X_{\text{F}}/(1-X_{\text{F}}))_{\text{Ms}} - 1722/T(\text{K}) - 0,272(\text{Li}+\text{Mg}) + 0,216(6-\text{Si}) + 0,185(\text{Fe}+\text{Si}-6) + 1,419 + \log a_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\log M_{\text{HF}}(\text{Ap}) = \log (X_{\text{F}}/(1-X_{\text{F}}))_{\text{Ap}} - [3657 - 5,246 P(\text{кбар})]/T(\text{K}) + 0,7 + \log a_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\log M_{\text{HF}}(\text{Toz}) = \log (X_{\text{F}}/(1-X_{\text{F}}))_{\text{Toz}} - 2580/T(\text{K}) + 0,85 + \log a_{\text{H}_2\text{O}}$$

4. С помощью разработанных экспериментально обоснованных геофториметров получены количественные оценки концентраций HF в геологических флюидах, участвовавших в формировании ряда конкретных геологических объектов: гранитоидных массивов, грейзенов, пегматитов, скарнов, месторождений полезных ископаемых: редкометальных, медно-порфировых и некоторых других типов. Показано, что концентрации могли достигать до 1 моль/дм³ во флюидах Li-F гранитов и Ta-Nb месторождений. Выявлено, что в поведении фтора в гранитных флюидах проявлено два тренда зависимости концентрации HF во флюиде от температуры, отражающие, по-видимому, два типа поведения фтора: вполне подвижное и инертное. Разработан фторидный индикатор потенциальной рудоносности гранитоидов, позволяющий по уровню концентрации фтора во флюиде давать прогноз на возможный тип руд, связанных с ними. На основании полученных экспериментальных данных по растворимости кварца во фторидных растворах и оценок концентраций HF в природных флюидах получены количественные оценки возможных концентраций кремнезема во флюидах ряда геологических объектов (W-Mo месторождение Акчатау, Орловское и Этыка Ta-Nb месторождения), в формировании которых фтор играл большую роль. Согласно расчетам концентрации кремнезема в магматических флюидах редкометальных (Ta-Nb) месторождений типа Орловки могли достигать величин порядка 40 г/кг H₂O.

5. Экспериментально изучено выщелачивание фтора водой из горных пород и сорбция его почвами из района Орловского танталового месторождения в Восточном Забайкалье. Показано на более чем 10-и образцах пород, что при нормальных (комнатных) условиях фтор легко выщелачивается водой из раздробленных горных пород, содержащих фтор. В природе это может оказаться экологически опасным, если такие воды будут затем попадать в питьевые воды. Экспериментальный, суммарный "кажущийся порядок" реакции выщелачивания и константа скорости при выщелачивании фтора остаются практически постоянными для каждого из изученных образцов на протяжении 32 суток. Этот "порядок" реакции изменяется от 0,5 - для лампрофира до более 7 - у тонкорасслоенного Li-F гранита. Для биотитовых гранитов – около 2, для двуслюдяных гранитов – около 4. Доказана экспериментально высокая способность почв сорбировать растворенный фтор. Получены уравнения изотерм сорбции фтора почвами из более 20-ти горизонтов по 3 разрезам глубиной до 120 см. Предложена модель (система уравнений), описывающая фильтрацию выщелоченного из пород фтора сквозь почвенный разрез.

Публикации и апробация работы.

По теме диссертации опубликовано более 60 работ. Результаты исследований докладывались на 15 Международных и 32 Всесоюзных (Всероссийских) конференциях и симпозиумах.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, восьми глав и заключения, содержит 169 страниц машинописного текста, 42 рисунка и 30 таблиц; список литературы включает 233 наименования.

Благодарности. За многолетнее сотрудничество, помощь и ценные советы автор выражает благодарность академикам В.А. Жарикову и А.А. Маракушеву, профессорам: Е.Н. Граменицкому, Г.П. Зарайскому, Л.Л. Перчуку, В.И. Фонареву и другим сотрудникам Института экспериментальной минералогии РАН: Ю.В. Алехину, В.Н. Балашову, Т. П. Дадзе, Т.Н. Жуковской, И.В. Закирову, И.П. Иванову, А.К. Калиничеву, В.С. Коржинской, М.А. Коржинскому, А.А. Конышеву, Л.З. Лакштанову, О.А. Мищенчуку, Е.Г. Осадчому, Э.С. Персикову, А.Ф. Редькину, Д.М. Султанову, А.В. Федькину, В.В. Федькину, Л.И. Ходоревской, В.Ю. Чевычелову, Ю.Б. Шаповалову, В.М. Шмонову и К.И. Шмуловичу. Большую помощь в проведении экспериментов оказали - В.П. Щербаков, А.К. Зарубин, Л.Т. Дмитренко, Г.Н. Чернышова, Н.И. Карташов; в техническом обеспечении рентгеновских, микронзондовых и химических анализов - А. В. Чичагов, Т. Н. Докина, О.Л. Самохвалова, В.И. Тихомирова, Т.А. Десятова, К. В. Ван, А.Н. Некрасов, И.М. Романенко. Автор выражает особую благодарность всем соавторам научных публикаций.

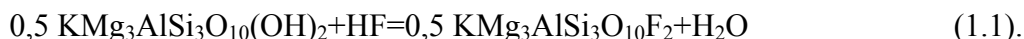
В разное время работа была поддержана грантами РФФИ (98-05-64559; 02-05-64235; 06-05-64980), Научной Школы (рук. Г.П. Зарайский) и ИНТАС.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА МЕЖДУ ФЛОГОПИТОМ И ФЛЮИДОМ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 500- 700°C И ДАВЛЕНИЙ 100-400 МПа (1-4 Кбар)

Распределение фтора между твердым раствором флогопита и фторидным гидротермальным раствором определяется обменной реакцией:



Связь между отношением фугитивностей воды и HF и содержанием фтора во флогопите была изучена экспериментально (Munoz and Eugster, 1969; Munoz and Ludington, 1974) при 550-775°C, 1-2 кбар и фугитивностях HF, задававшихся различными фторидными минеральными буферами: кальцит-флюорит-графит, волластонит-флюорит-кварц и анортит-флюорит-кварц-силлиманитовым. Приняв, что гидроксил-фтор флюоритовый твердый раствор является идеальным и, что флюидная фаза представляет собой идеальную смесь реальных газов, эти экспериментальные данные были описаны уравнением (Munoz and Ludington, 1974):

$$\log K_f = 3088/T(\text{K}) + 0,41 + 0,0093(P(\text{bar}) - 1) / T(\text{K}) \quad (1.2),$$

где

$$K_f = X_{\text{F-phl}} f_{\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{OH-phl}} f_{\text{HF}} \quad (1.3),$$

где $X_{\text{F-phl}}$ и $X_{\text{OH-phl}}$ – мольные доли фтор- и гидроксил-флогопитового миналов; f – фугитивности воды или HF в равновесном флюиде. Позднее Дж. Л. Муноцем (Munoz, 1984) зависимость для K_f дана в виде:

$$\log K_f = 2100/T(\text{K}) + 1,52 \quad (1.4).$$

1.1 Экспериментальные исследования

В работе приведены результаты экспериментального изучения распределения фтора между флогопитом и флюидом при 500, 600 и 700°C с анализом, как состава

флогопита, так и концентрации HF в растворе, в широком диапазоне состава флогопита (от гидроксил- до фтор-флогопита) и концентраций HF во флюиде (от 0,0001 до 0,1 моль/кг H₂O) и давлениях флюида 1 и 4 кбар (Aksyuk and Zhukovskaya, 1994).

Техника и методика экспериментов. Использовалась стандартная автоклавная и гидротермальная техника. Автоклавы помещались в двухобмоточные печи. Давление в автоклаве создавалось водой и рассчитывалось по коэффициенту заполнения. В гидротермальных установках с холодным затвором давление задавалось водой с помощью пресса. Температура регулировалась автоматически с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Ошибка задания давления была на уровне $\pm 1\%$. В ходе опыта синтетический флогопит должен был приходиться в равновесие с сосуществующим флюидом. Составы исходных флогопитов и растворов варьировались в широком диапазоне. Для более корректной оценки положения равновесного распределения фтора между флогопитом и флюидом применялся подход с двух сторон, когда в ходе опытов конечные составы флогопита и растворов достигались как с "недосыщенной", так и "пересыщенной" фтором сторон.

Аналитическая процедура. Твердое вещество исследовалось оптическими и рентгенометрическими методами. Состав (фтористость) флогопита оценивалась по положению отражения (005), которое определялось с использованием металлического Si как внутреннего стандарта. Интенсивность отражения измерялась с шагом $0,01^\circ\theta$ с помощью TUR-M-62 дифрактометра в рентгеновской лаборатории ИЭМ РАН. Зависимость между фтористостью флогопита и положением отражения (005) была получена нами на синтетических флогопитах:

$$X_{F-Phl} = (2,0398 - d_{(005)} / 0,0331) \quad (\pm 0,025) \quad (1.5).$$

Концентрация HF в закалочных растворах измерялась фотоколориметрически или с помощью фторселективного электрода. Первый метод дает общую концентрацию фтора в растворе при связывании фтора и иона лантана с ализаринкомплексом. Элементы (Al, Mg, и др.) мешающие определению фтора предварительно осаждались. Аналитическая ошибка метода была около $1,5 \times 10^{-4}$ моль/дм³ концентрации фтора. Для электродного метода она составляла около 10^{-5} моль/дм³.

1.2 Экспериментальное распределение фтора между гидротермальным флюидом и флогопитом

Экспериментально изучено распределение фтора между флогопитом и флюидом при 500, 600 и 700°C. Выполнено около 80 опытов. Результаты опытов показаны на рис. 1.1. Обработка методом наименьших квадратов экспериментальных данных при 500, 600, 650 и 700°C показала, что они могут быть представлены следующими уравнениями, связывающими изменение концентрации HF во флюиде с температурой:

а) для экспериментов при 100 МПа (1 кбар):

$$\log m_{HF} = \log (X_{F-Phl} / X_{OH-Phl}) + 3,263 \cdot 10^{-3} T^\circ\text{C} - 3,751 \quad (\pm 0,019) \quad (1.6);$$

б) для экспериментов при 400 МПа (4 кбар):

$$\log m_{HF} = \log (X_{F-Phl} / X_{OH-Phl}) + 3,750 \cdot 10^{-3} T^\circ\text{C} - 4,331 \quad (\pm 0,019) \quad (1.7).$$

Если предположить, что коэффициенты уравнений 1.6 и 1.7 линейно изменяются с давлением, то мы можем получить более общее уравнение:

$$\log m_{HF} = \log (X_{F-Phl} / X_{OH-Phl}) + [3,10 + 0,162 P(\text{кбар})] \cdot 10^{-3} T^\circ\text{C} - 0,193 P(\text{кбар}) - 3,56 \quad (1.8),$$

которое может быть положено в основу флогопитового геофториметра.

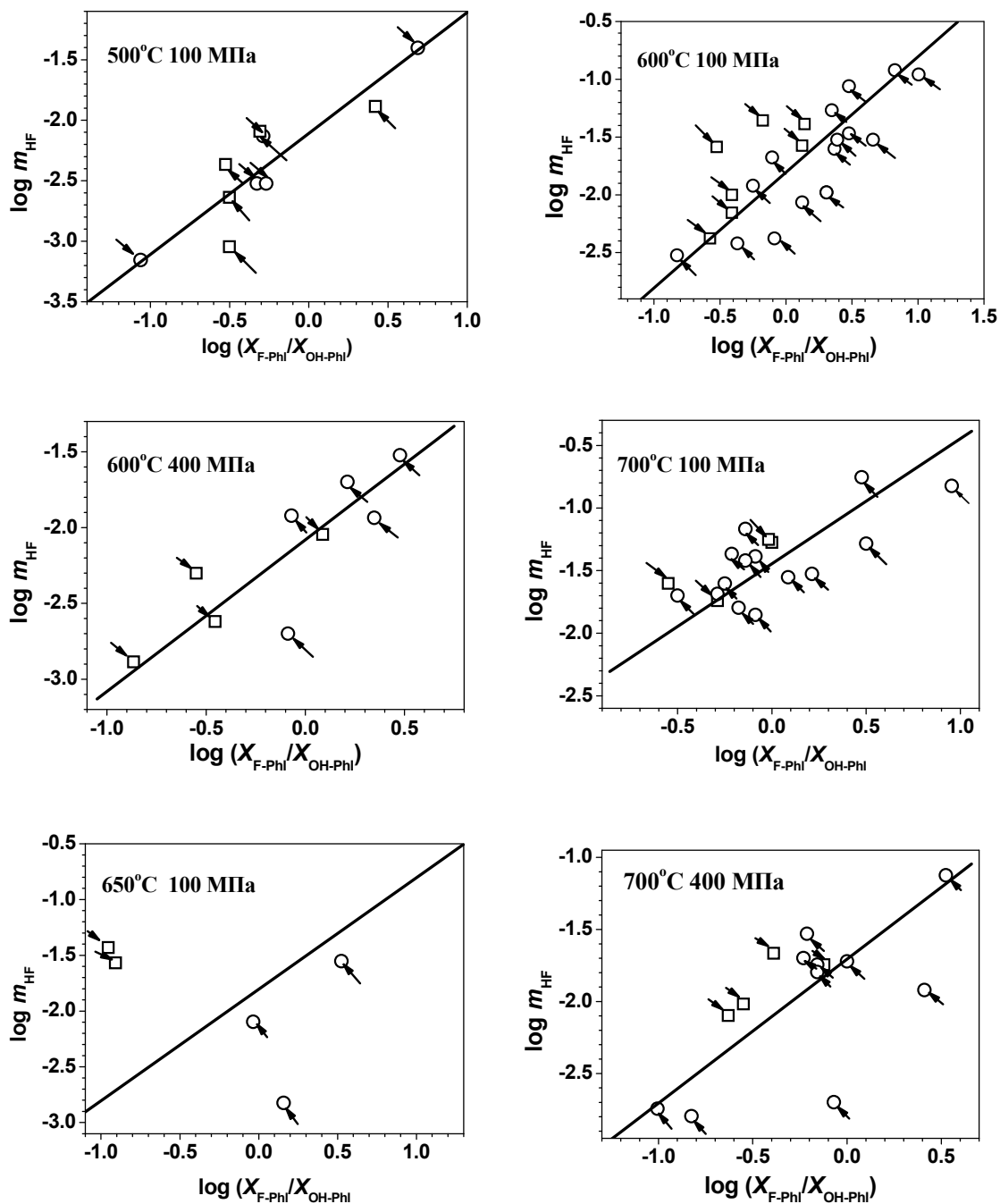


Рис. 1.1 Результаты опытов по изучению распределения фтора между флогопитом и водно-фторидным флюидом при различных P-T условиях (X – мольная доля флогопитового минерала, m – моляльная концентрация, моль/кг H_2O , разные знаки и стрелки указывают направление подхода к равновесию в ходе опыта)

Уравнения, описывающие данные опытов при заданных T и P через моляльную (m , моль/кг H_2O) или молярную (M , моль/дм³) концентрации, имеют вид:

$$\log m_{HF} = \log (X_{F-Phl} / X_{OH-Phl}) + A \quad (1.9),$$

$$\log M_{HF}^{T,P} = \log (X_{F-Phl} / X_{OH-Phl}) + B \quad (1.10).$$

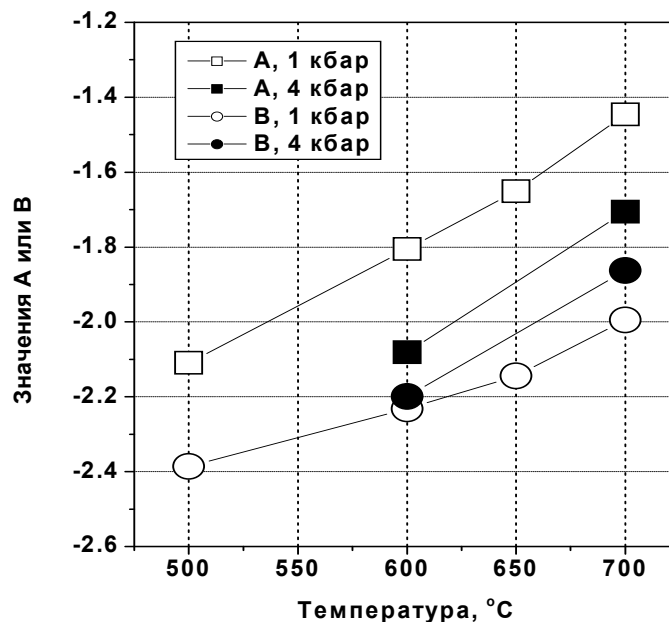


Рис 1.2 Зависимость от P - T условий свободных членов A и B уравнений (1.9 и 1.10), описывающих экспериментальные данные по распределению фтора между флогопитом и флюидом

Если пренебречь малой зависимостью экспериментальных значений $M_{HF}^{T,P}$ от давления в интервале температур 500-700°C и давлений 100-400 МПа (рис. 1.2), то температурную зависимость между концентрацией HF во флюиде и фтористостью флогопита, включив в рассмотрение температурную зависимость B , можно описать через соотношение:

$$\log M_{HF}^{T,P} = \log (X_{F-Phl} / X_{OH-Phl}) - 1722/T(K) - 0,2112 + \log a_{H_2O} (\pm 0,069) \quad (1.11).$$

В наших экспериментах, проведенных в разбавленных водных растворах, терм $\log a_{H_2O}$ был близок к нулю.

Молярная концентрация растворенного вещества в разбавленном растворе в опытах при повышенных P и T может быть принята, в первом приближении, равной:

$$M_{HF}^{T,P} = m_{HF} * \rho_{sol}^{T,P} \quad (1.12),$$

где $\rho_{sol}^{T,P}$ – плотность раствора при T и P опыта, кг/дм³. В отсутствии надежных экспериментальных данных, нами принималось, что плотность разбавленных фторидных растворов была равна плотности чистой воды. Это предположение не вносило, видимо, большой ошибки, так как концентрация HF в экспериментальных растворах не превышала 0,1 моль/дм³.

Глава 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОНОВАРИАНТНЫХ РЕАКЦИЙ, БУФЕРНЫХ НА ФТОР

Одним из методов оценки концентраций фтора в гидротермальных флюидах может быть использование моновариантных минеральных равновесий с участием фторсодержащих минералов и флюида. Экспериментальное изучение таких равновесий и определение концентраций фтора в растворе в опытах при различных температурах и давлениях позволяют "откалибровать" их по фтору. Это дает затем возможность использовать парагенезисы, характерные для данных условий, как минеральные индикаторы для количественного определения возможных концентраций фтора в равновесных гидротермальных флюидах. Такие равновесия характерны, например, для известковых (Qtz-F1-Wol) и магнезиальных (Cor-Spl-Sel) скарнов. Буферными на фтор реакциями являются моновариантные равновесия во фторидных растворах между кварцем, флюоритом и волластонитом (Qtz-F1-Wol):



или между корундом, шпинелью и селлаитом (Cor-Spl-Sel):



Равновесие Qtz-F1-Wol изучалось при давлении 960-1100 бар и температурах 608-869°C К. Дроллем и Х. Секом на специально созданной экспериментальной установке (Droll and Seck, 1984). Равновесие Cor-Spl-Sel ранее не изучалось.

Методика опытов. В качестве исходных веществ использовались природные кварц, флюорит и волластонит и синтетические корунд, шпинель и селлаит. Минералы в соотношении 1:1:1 по 10 мг вместе с раствором, состав которого варьировал от чистой воды, до 0,2 моль/л HF помещались в золотую или платиновую ампулу. Соотношение масс твердых веществ и раствора составляло обычно около 1:10. После опыта твердые фазы анализировались оптическими и рентгенометрическими методами, а раствор – по методике, использовавшейся при изучении равновесия флогопит - раствор. Контрольные анализы "холостых" опытов, когда проделывался весь цикл экспериментов при комнатной температуре, показали, что методика отбора раствора после опытов при соблюдении всех предосторожностей не вносит существенных погрешностей в определение концентраций фтора. Использование различных растворов в качестве исходных позволяло осуществлять подход к равновесию со стороны как малых, так и больших концентраций HF.

2.1 Результаты экспериментов

В данной главе приведены результаты экспериментального изучения ампульным методом равновесий 2.1 и 2.2 при давлении 100 МПа (1 кбар) в интервале температур 500-700°C (Аксюк, Жуковская, 1994; Aksyuk, 2000; Аксюк, 2004). Согласно обработке экспериментальных данных методом наименьших квадратов, зависимости концентраций HF (M^{HF} , моль/дм³) от температуры для этих реакций описываются соотношениями:

$$\log M_{\text{HF}}(\text{Qtz-F1-Wol}) = 0,162 - 2275/T(\text{K}) \quad (\pm 0,163) \quad (2.3),$$

$$\log M_{\text{HF}}(\text{Cor-Spl-Sel}) = 0,417 - 2045/T(\text{K}) \quad (\pm 0,025) \quad (2.4).$$

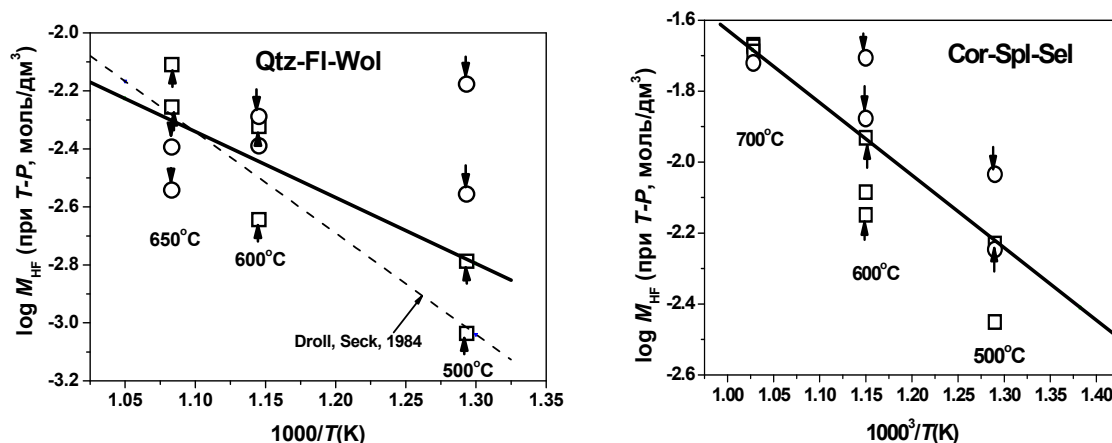


Рис. 2.1 Результаты опытов по изучению реакций: корунд+селлаит+H₂O=шпинель+2HF и кварц+флюорит+H₂O=волластонит+2HF (различные знаки и стрелки указывают направление подхода к равновесию)

Сравнение данных по реакциям (Qtz-FI-Wol) и (Cor-Spl-Sel) показывает, что реакция (Qtz-FI-Wol) при одинаковых T - P -условиях характеризуется равновесными концентрациями HF во флюиде, примерно, в три раза меньшими по сравнению с реакцией (Cor-Spl-Sel). Константы равновесия при этом различаются почти на порядок. Обе реакции при давлении 100 МПа (1 кбар) имеют близкие характеры зависимости, т.е. производные от температуры, как для $M_{\text{HF}}(T, P)$, так и для K_{eq} , что объясняется близкими тепловыми эффектами реакций: 106,8 кДж на 1 моль волластонита (Qtz-FI-Wol) и 97,9 кДж на 1 моль шпинели (Cor-Spl-Sel).

Глава 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КВАРЦА В ВОДНО-ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 500-1000°C И ДАВЛЕНИЯХ 100-500 МПа (1-5 кбар)

Растворимость кварца в воде изучена экспериментально достаточно хорошо. Обзоры и обобщения этих данных можно найти в работах (Fournier and Potter, 1982; Manning, 1994, Aksyuk, 1997). Анализ всех опубликованных экспериментальных данных по системе SiO₂-H₂O вдоль нижней трехфазовой линии показал, что критическая точка в этой системе лежит при температуре близкой, но вопреки широко распространенному мнению, меньшей, чем у чистой воды (Aksyuk, 1997).

Растворимость кварца в растворах HF количественно охарактеризована относительно слабо. Х. Хасельтон (Haselton, 1984) в коротких тезисах указывает, что при 600°C и 1 кбар растворимость кварца в разбавленных растворах HF, определенная методом потери веса монокристалла, значительно выше, чем в чистой воде, и наиболее вероятно, что в растворе кремнезем образует комплекс SiF₃OH. Ю.Б. Шаповалов и В.Н. Балашов (Sharovalov and Balashov, 1990) изучили экспериментально растворимость кварца при 300-600°C и 1 кбар и пришли к выводу, что во фторидных растворах, равновесных с кварцем, устойчив комплекс Si(OH)₃F. При низких температурах и давлениях (15°C и 1 атм) растворимость твердой фазы гидратированной кремнекислоты изучена экспериментально методом изотермической растворимости при концентрациях HF выше 5,56 вес. % (Буслаев Н.С. и др., 1960). Сохранение постоянного отношения между фтористым водородом и кремнекислотой, близкого к пяти, по мнению Буслаева и

др. (Буслаев Н.С. и др., 1960), указывает на образование в растворе соединения, в основе которого лежит комплексный анион $[\text{SiF}_5]^-$.

Методика исследований. Растворимость кварца в водных растворах фтористоводородной кислоты изучалась нами методом потери веса монокристалла. В опытах использовались цилиндрики, вырезанные из оптически прозрачных монокристаллов синтетического или природного кварца. Концентрация HF в исходном растворе была в диапазоне 0,001-1,0 моль/дм³ и контролировалась измерениями с помощью фторселективного электрода (Аксюк, Жуковская, 1998; Аксюк, Конышев, 2004). В ходе опытов в большинстве случаев достигалось состояние, близкое к равновесному, так как по данным кинетических опытов, например, при температуре 600° и давлении 100 МПа (1 кбар), растворы становятся близкими к насыщенным по кремнезему уже через два дня (рис. 3.1), даже когда концентрация HF в растворе составляла 0,0015*m*. Таким образом, скорость растворения кварца во фторидных растворах значительно выше, чем в чистой воде, когда при тех же *P-T* условиях для достижения равновесия необходимы бóльшие длительности опытов. Длительность большинства наших опытов была значительно больше, требуемой для приближения к равновесию, и составляла 1 сутки при 900-1000°С; около 1 недели при 600-700°С и давлении 4 кбар; и 2-3 недели при 500-700°С и давлении 1 кбар.

3.1 Кинетика растворения кварца

На рис. 3.1, в качестве примера, показаны результаты опытов по изучению кинетики растворения кварца при 600°С и 100 МПа.

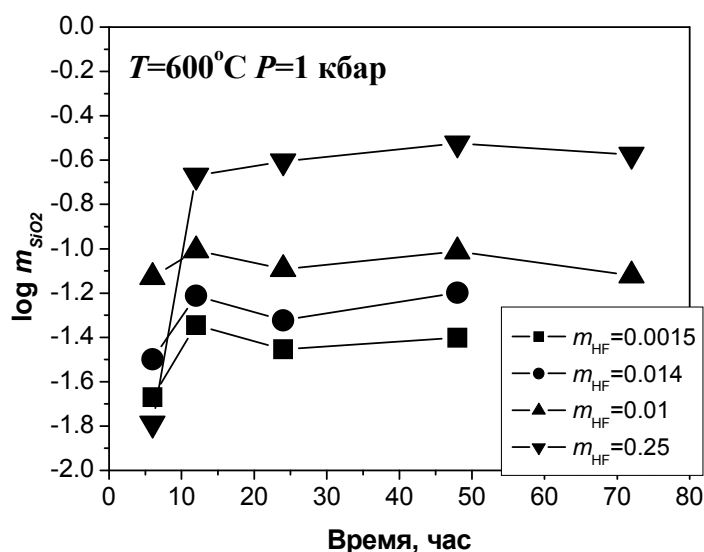


Рис. 3.1 Результаты опытов по изучению кинетики растворимости кварца при температуре 600°С и давлении 100 МПа (*m*, моль/кг H₂O)

Из этих данных видно, что во фторидных растворах, даже при относительно невысоких концентрациях HF, кварц растворяется с высокой скоростью. Уже через сутки концентрация кремнезема в растворе достигает значений, близких к равновесным.

Для опытов в чистой воде длительности в 2 недели было, видимо, недостаточно для достижения равновесия, поэтому растворимость кварца в воде нами принималась согласно работе (Manning, 1994), обобщившей многочисленные экспериментальные данные различных исследователей. Значения $\log m_{\text{SiO}_2}$ в воде, рассчитанные по уравнению из работы (Manning, 1994), равны: -1.352 (500°С 100 МПа), -1.309 (600°С 100 МПа), -1.262 (700°С 100 МПа), -0.642 (600°С 400 МПа), -0.404 (700°С 400 МПа), -0.057 (900°С 400 МПа).

3.2 Экспериментальные данные по растворимости кварца в H₂O-HF растворах

Опыты по растворимости кварца проведены при $T = 500-1000^{\circ}\text{C}$ и $P = 1-5$ кбар. Выполнено около 70 опытов (Аксюк, Жуковская, 1998). Результаты опытов (рис. 3.2) показывают, что растворимость кварца в водных растворах с низкой концентрацией HF (до $m_{\text{HF}}=10^{-2}$) остается на уровне растворимости в чистой воде. При более высоких концентрациях HF она начинает сильно возрастать с ростом m_{HF} , что связано с возрастанием роли кремнезем-гидроксо-фторидных комплексов в этих растворах.

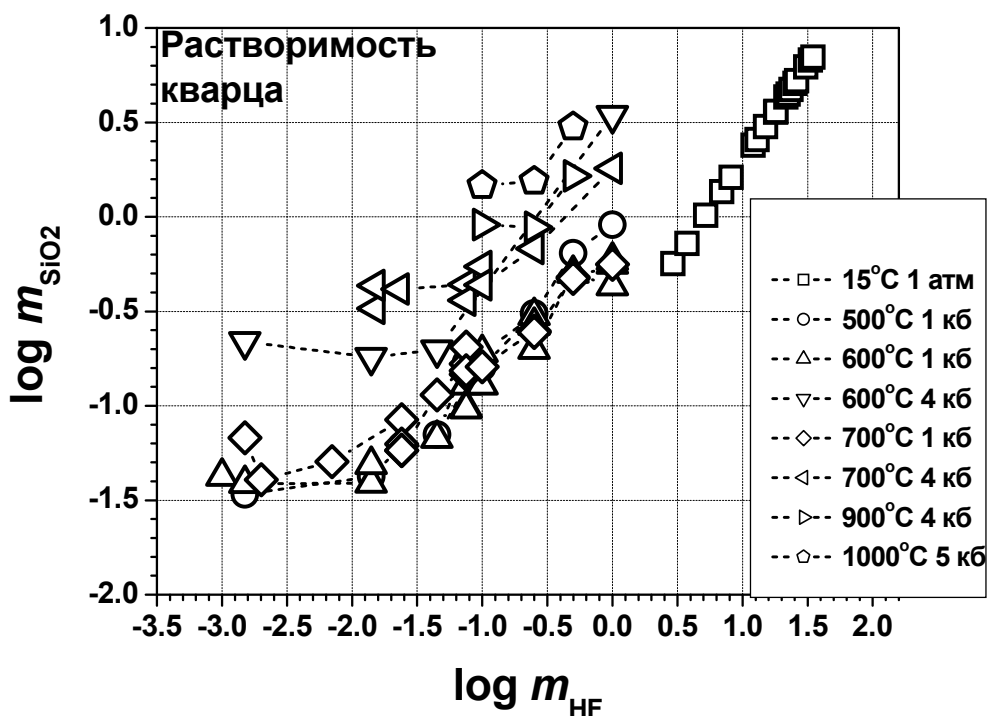


Рис. 3.2 Результаты опытов по изучению растворимости кварца во фторидных растворах при различных температурах и давлениях, (при 15°C и 1 атм – пересчет данных Буслаева и др. (1960))

“Излом” изотерм, где фторидные комплексы кремнезема начинают преобладать, наблюдается для 500°C и 100 МПа при концентрациях HF выше $0,01 m_{\text{HF}}$, для 1000°C и 500 МПа при $0,5 m_{\text{HF}}$. При давлении 100 МПа (1 кбар) температурная зависимость растворимости кварца во фторидных растворах оказалась малой в диапазоне 500-700°C, что, отчасти, может быть связано с близостью условий опытов к параметрам α - β перехода в кварце (Ghiorso et al., 1979). Соотношение между концентрациями SiO₂ и HF в растворе, рассчитанное методом наименьших квадратов из данных опытов при давлении 100 МПа и температурах 500°, 600° и 700°C, (на интервале, где начинает преобладать гидроксо-фторидные комплексы кремнезема, т.е. выше $0,01 m_{\text{HF}}$), описывается выражением:

$$\log m_{\text{SiO}_2} = 0,6083 * \log m_{\text{HF}} - 0,2027 \quad (\pm 0,098) \quad (3.1)$$

Если при давлении 100 МПа температура мало меняет зависимость между концентрациями HF и SiO₂ во флюиде, то повышение давления, как и в чистой воде, заметно сдвигает ее в область более высоких концентраций кремнезема. Интересно, что концентрационные зависимости при давлении 400 МПа так же оказываются близкими для различных температур 600°, 700° и 900°C (рис. 3.2). Но эта закономерность требует более широкой экспериментальной проверки. Как видно из уравнения (3.1), экспериментальные

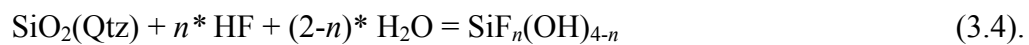
данные по изотермам растворимости кварца при постоянном давлении и высоких концентрациях HF, где начинают преобладать фторидные частицы кремнезема, хорошо описываются через соотношения вида:

$$\log m_{\text{SiO}_2} = n * \log m_{\text{HF}} + b \quad (3.2),$$

Это указывает на постоянство отношений логарифмов концентраций растворенного кремнезема и фтора в растворе при одинаковых *P-T* условиях:

$$n = \partial(\log m_{\text{SiO}_2})/\partial(\log m_{\text{HF}}) \approx \text{const} \quad (3.3).$$

Величина *n* отражает соотношение чисел атомов кремния и фтора в кажущемся (суммарном) кремнезем-гидроксо-фторидном комплексе. Если предположить, как это принимается большинством исследователей, четверную координацию растворенного кремнезема, то реакцию растворения в водно-фторидном растворе можно написать в виде:



Константа равновесия этой реакции будет:

$$K_e = a_{\text{Si(aq)}} / [(a_{\text{H}_2\text{O}})^{2-n} * a_{\text{HF}}^n] \quad (3.5).$$

В идеальном случае величины *n* в соотношениях (3.2, 3.3, 3.4, 3.5) равны, и величины *n* и *b* в соотношениях (3.3) и (3.2) определяются как:

$$n = \partial(\log a_{\text{Si(aq)}}) / \partial(\log a_{\text{HF}}) \quad (3.6)$$

$$b = (2-n) * \log a_{\text{H}_2\text{O}} + \log K_e \quad (3.7).$$

Из соотношения (3.1) можно видеть, что в первом приближении, принимая концентрации растворенных компонентов, равными их активностям, и набор возможных кремнезем-гидроксо-фторидных комплексов в растворе как один (кажущийся или суммарный) комплекс, форму такого комплекса можно определить как $\text{SiF}_{0.6}(\text{OH})_{3.4}$. В этом случае можно предполагать, что при 500-700°C и 100 МПа преобладающей формой в растворе может быть комплекс $\text{SiF}(\text{OH})_3$, что совпадает с выводом, сделанным в работе (Sharovalov and Balashov, 1990) для температур 300-600°C. Если выразить состав такого комплекса через SiF_4 и $\text{Si}(\text{OH})_4$, то он будет соответствовать $[\text{SiF}_4 + 3\text{Si}(\text{OH})_4]$. По данным наших экспериментов этот состав будет ближе к $[\text{SiF}_4 + 6\text{Si}(\text{OH})_4]$.

3.3 Растворимость кварца во фторидных растворах ниже критической точки

Растворимость кварца в воде хорошо изучена вдоль нижней трехфазовой линии, а также широко при комнатных условиях.

3.3.1 Изотерма при 15°C и 1 атм

Изотерма растворимости твердой фазы гидратированной кремнекислоты (повидимому, аморфного кремнезема) при 15°C и 1 атм была изучена экспериментально Буслаевым Н.С. с соавторами (1960). Пересчет этих данных в виде соотношений молярных концентраций SiO_2 и HF показывает, что они с высокой точностью описываются линейной зависимостью (рис. 3.2.):

$$\log m_{\text{SiO}_2} = 1,018 * \log m_{\text{HF}} - 0,701 \quad (\pm 0,001) \quad (3.8).$$

Из этого соотношения следует, что суммарный гидроксо-фторидный "комплекс" кремнезема отвечает, при повышенных концентрациях HF в растворе, соединению $\text{SiF}_{1,018}(\text{OH})_{2,982}$, т.е. он близок к тому же $\text{SiF}(\text{OH})_3$ или $[\text{SiF}_4 + 3\text{Si}(\text{OH})_4]$ "комплексу", что и при высоких P - T условиях и концентрациях HF во флюиде.

3.3.2 Система SiO_2 - H_2O вдоль нижней трехфазовой линии

Нами (Aksyuk, 1997) выполнен обзор и анализ всех опубликованных экспериментальных данных по растворимости кварца и аморфного кремнезема в воде вдоль нижней трехфазовой линии. Удалось описать количественно (с экспериментальной точностью) изменение концентраций кремнезема вдоль линии жидкость-пар вплоть до критической точки через систему аналитических соотношений (впервые предложенных нами). Результаты опытов и обработки экспериментальных данных по растворимости кварца показаны на рис. 3.3.

Установлено, что растворимость кварца вдоль нижней линии твердое-жидкость-пар меняется с изменением отношений молярных концентраций жидкой воды и насыщенного пара согласно соотношениям:

(жидкость)

$$\ln M_{\text{SiO}_2(\text{жид.})} = -[0,8958 + 0,7081 * \ln (M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})}) + 1 / (0,1283 * \ln (M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})}) + 0,1217)] \quad (\pm 0,218) \quad (3.9),$$

(пар)

$$\ln M_{\text{SiO}_2(\text{пар.})} = -[0,055 + 3,8851 * \ln (M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})}) + 1 / (0,1283 * \ln (M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})}) + 0,1217)] \quad (\pm 0,286) \quad (3.10),$$

где M_{SiO_2} – молярная концентрация (моль/дм³) кремнезема, растворенного в жидкой воде (жид.) или в пару (пар), соответственно. $M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})}$ – отношение молярных концентраций воды в жидкости и пару. Оно описывается через следующее отношение:

$$\ln [M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})}] = 1 / [\exp (0,1011 + 0,08182 * \ln \theta + 0,009746 * (\ln \theta)^{2,078}) - 1] \quad (3.11),$$

где $\theta = T / (T_c - T)$ и критическая температура $T_c = 647,096$ (К). Уравнение 3.11 аппроксимирует величину $\ln (M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})})$ с отклонением от современной P - V - T базы данных по воде (Wagner and Pruss, 1993) с отклонением не выше 0,01 на интервале температур 338,15-647,096 (К), что соответствует изменению температуры менее чем на 0,001(К).

Растворимость аморфного кремнезема вдоль нижней линии жидкость-пар меняется с изменением отношений молярных концентраций жидкой воды и насыщенного пара согласно соотношениям:

(жидкость)

$$\ln M_{\text{SiO}_2(\text{жид.})} = -[0,4565 + 0,4083 * \ln (M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})}) + 1 / (0,0474 * \ln (M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})}) + 0,2911)] \quad (\pm 0,117) \quad (3.12),$$

(пар)

$$\ln M_{\text{SiO}_2(\text{пар.})} = -[-0,3843 + 3,5853 * \ln (M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})}) + 1 / (0,0474 * \ln (M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})}) + 0,2911)] \quad (\pm 0,185) \quad (3.13).$$

Распределение кремнезема между жидкостью и насыщенным паром в равновесии с аморфным кремнеземом описывается уравнением:

$$\ln [M_{\text{SiO}_2(\text{жид.})} / M_{\text{SiO}_2(\text{пар.})}] = 3,177 * \ln (M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид.})} / M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар.})}) - 0,8408 \quad (\pm 0,068) \quad (3.14).$$

Вышеприведенные уравнения (3.9-3.14) описывают все опубликованные экспериментальные данные с высокой точностью вплоть до района критической точки.

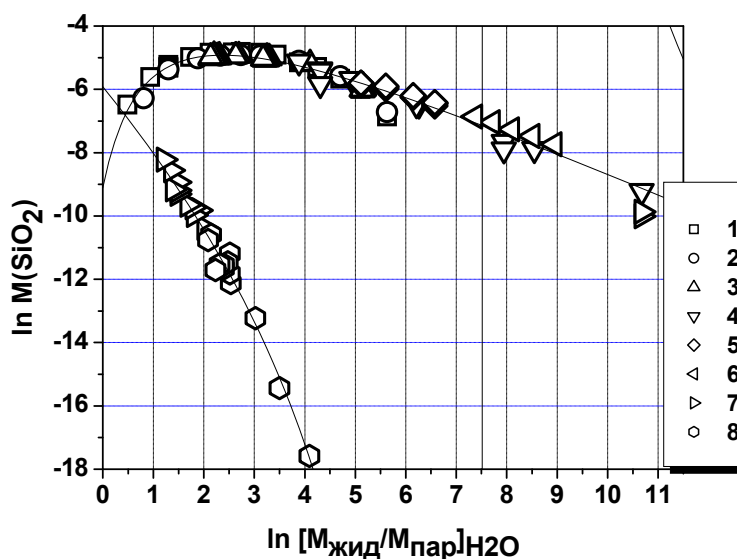


Рис. 3.3 Зависимости между значениями $\ln M_{\text{SiO}_2}$ и $\ln (M_{\text{H}_2\text{O}(\text{жид})}/M_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар})})$, рассчитанные методом наименьших квадратов по экспериментальным данным по растворимости кварца в жидкой и паровой фазах воды: 1 - Kennedy (1950); 2 - Kitahara (1960); 3 – Van Lier et al. (1960); 4 – Siever (1962); 5 – Morey et al. (1962); 6 – Crerar and Anderson (1971); 7 – Bennett et al. (1988); 8 - Стырикович, Хайбулин (1956). Линии: 1 – уравнение 3.9; 2 - уравнение 3.10.

Полученные зависимости указывают, что, согласно экспериментальным данным и вопреки общепринятому мнению, в системе $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ критическая точка лежит при температуре ниже, чем у чистой воды. Эта температура находится на интервале 646,384-647,071 (К) при критической температуре чистой воды, равной 647,096 (К). Различие в температурах очень мало, но оно принципиально важно для определения типа системы (Валяшко, 1990). Чтобы в системе $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ критическая температура была выше, чем у чистой воды, требуется резкое изменение установленных экспериментами закономерностей вблизи критической точки или очень большие экспериментальные погрешности, которые предполагать нет оснований.

3.3.3 Экспериментальная растворимость кварца в паровой фазе фторидных растворов при 200°C

Растворимость кварца во фторидных растворах в паровой фазе ранее не изучалась. В данной работе приведены первые такие исследования при 200°C. Согласно расчетам по уравнениям, обобщившим все экспериментальные данные по растворимости кварца в воде вдоль линии жидкость-пар (Aksyuk, 1997), концентрация растворенного кремнезема в водно-паровой фазе при 200°C составляет $9,32 \cdot 10^{-8}$ моль/кг H_2O . Это почти на 5 порядков ниже растворимости кварца в жидкой фазе, равной $4,26 \cdot 10^{-3}$ моль/кг H_2O . Это соотношение почти на 3 порядка контрастнее соотношения плотностей воды и водяного пара при 200°, близкого к 100.

Методика экспериментов. Опыты проводились в автоклавных печах. Для образования в опыте паровой фазы мы брали около 2,5 мл раствора и помещали его в открытую платиновую ампулу, помещаемую на дно автоклава с внутренним объемом

около 310 см^3 . Такое количество раствора близко к плотности водяного пара при 200° на линии жидкость-пар. Кристалл кварца весом $0,2 - 0,09 \text{ г}$ подвешивался в верхней части автоклава на крюк обтюлятора. Растворимость кварца определялась по потере веса монокристалла. В опытах использовались цилиндрики, вырезанные из оптически прозрачного природного кварца из ядра пегматитовой жилы. Исходные концентрации HF в растворах менялись от $0,1$ до $2,91 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$. Продолжительность опытов составляла от 14 до 43 дней.

Результаты опытов по изучению растворимости кварца в паровой фазе фторидных растворов получены впервые, и мы можем их сравнивать только с данными опытов в чистой воде, обобщенными в работе (Аксюк, 1997). Полученные при 200°C экспериментальные данные показаны на рис. 3.4. Из них следует, что фтор сильно увеличивает растворимость кварца в паровой фазе на интервале $0,1-3,0 \text{ м}_{\text{HF}}$. По сравнению с чистым водяным паром она, например при $0,1 \text{ м}_{\text{HF}}$, возрастает более чем на 4 порядка и приближается к растворимости кварца в жидкой воде. При $3,0 \text{ м}_{\text{HF}}$ – влияние фтора еще выше, растворимость кварца в воднофторидном пару уже на 1,5 порядков превышает растворимость в жидкой воде. Возрастание растворимости кварца с повышением концентрации HF говорит об образовании гидроксо-фторидных комплексов кремния в паровой фазе. Массив экспериментальных точек может быть описан с помощью метода наименьших квадратов через соотношение:

$$3 \log m_{\text{SiO}_2} = 4 \log m_{\text{HF}} - 4,5483 \quad (R^2 = 0,8775) \quad (3.15),$$

откуда следует, что при условии четверной координации кремния общий усредненный гидроксо-фторидный комплекс в относительно богатой фтором паровой фазе будет отвечать составу $[\text{SiF}_4 + 2\text{Si}(\text{OH})_4]$. Согласно нашим предыдущим исследованиям (Аксюк, Жуковская, 1998) подобный комплекс в гомогенном надкритическом флюиде при $500-700^\circ\text{C}$ имеет более "водный" состав, ближе к $[\text{SiF}_4 + 3\text{Si}(\text{OH})_4]$ или $[\text{SiF}_4 + 6\text{Si}(\text{OH})_4]$.

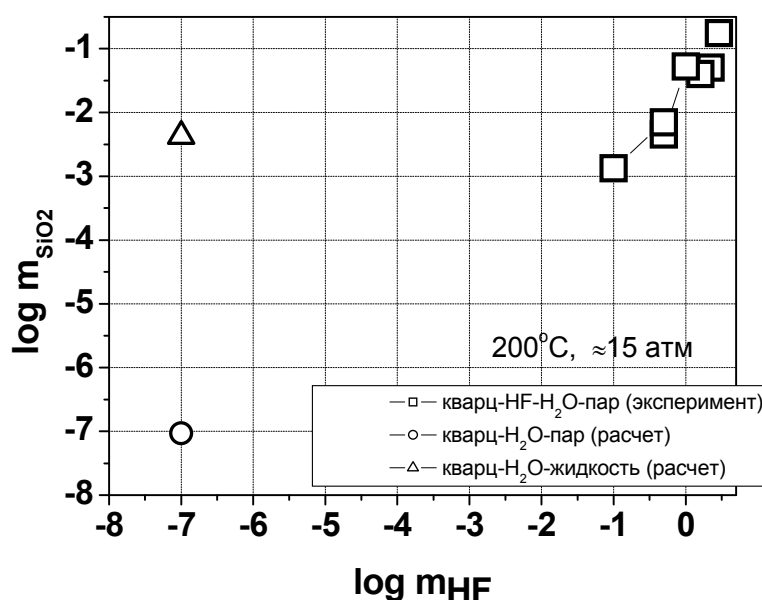


Рис. 3.4 Растворимость кварца в паровой фазе водно-фторидных растворов вблизи нижней трехфазовой линии при 200°C и $\approx 15 \text{ атм}$; m – концентрация, моль/кг H_2O

Следует отметить, что полученные данные по растворимости кварца в паровой фазе водно-фторидных растворов при 200°C можно рассматривать как предварительные, из-за несовершенства методики экспериментов: опыты проводились в не футерованных

автоклавах, изготовленных из никелевых сплавов (относительно устойчивых во фторидных растворах); давление в автоклавах не контролировалось и рассчитывалось по чистой воде; длительность опытов в 15 суток могла быть не достаточной для достижения равновесия в мало плотном пару, особенно при относительно невысоких концентрациях HF; проведено ограниченное число опытов и не определена воспроизводимость результатов.

Глава 4

МИНЕРАЛЬНЫЕ ГЕОФТОРИМЕТРЫ

Автором впервые разработана система геофториметров, включающая слюдяные геофториметры: флогопитовый, биотитовый, мусковитовый и геофториметр литиевых слюд; а также апатитовый, топазовый и топаз-андалузитовый геофториметры (Аксюк, 2002; Аксюк, 2001). Эти геофториметры по составу минерала и температуре его образования позволяют определять концентрацию HF в равновесном флюиде.

4.1 Флогопитовый геофториметр

Флогопитовый геофториметр получен в результате экспериментального изучения распределения фтора между OH-F-флогопитовым твердым раствором и H₂O-HF флюидом. Уравнение флогопитового геофториметра имеет вид (Аксюк and Zhukovskaya, 1994):

$$\log M_{\text{HF}}(\text{Phl}) = X_{\text{Mg}}[\log (X_{\text{F}}/(1-X_{\text{F}})_{\text{Phl}}) - 1722/T(\text{K}) - 0,2112] + \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.1),$$

где $T(\text{K})$ – абсолютная температура в градусах по Кельвину; M_{HF} – концентрация нейтральной частицы HF⁰ во флюиде, равновесном со слюдой, в моль/дм³; X_{Mg} и X_{F} – мольные доли Mg и F в октаэдрической и гидроксильной позициях кристаллохимической формулы флогопита, соответственно, учитывающие отклонение состава природного флогопита от состава чисто магнезиального флогопита и фтористость слюды; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активность воды во флюиде, учитывающая сложность природного флюида.

M_{HF} будет близка к валовой концентрации HF в растворе при температурах выше 500°C и давлениях до 5 кбар, так как при этих параметрах диссоциация HF вносит небольшой вклад в общую концентрацию фтора. При меньших температурах и больших давлениях вклад диссоциации может быть оценен в первом приближении с учетом данных по системе HF-H₂O (Рыженко, 1981; Рыженко и др., 1994). При наличии щелочей в растворе необходимо также учитывать вклад их фторидов в валовую концентрацию фтора во флюиде.

4.2 Биотитовый геофториметр

Общая модель сродства к фтору биотитового твердого раствора. В природном биотитовом твердом растворе преобладают два основных типа катионного изоморфизма: Mg ⇌ Fe и [(Mg,Fe)Si] ⇌ 2Al, что наглядно показывают кристаллохимические формулы, написанные в несколько непривычном виде:

флогопит (Phl)	K ₂ Mg ₅ (MgSi)Al ₂ Si ₅ O ₂₀ (OH,F) ₄ ,
аннит (Ann)	K ₂ Fe ₅ (FeSi)Al ₂ Si ₅ O ₂₀ (OH,F) ₄ ,
сидерофиллит (Sid)	K ₂ Fe ₅ (Al ₂)Al ₂ Si ₅ O ₂₀ (OH,F) ₄ ,
истонит (East)	K ₂ Mg ₅ (Al ₂)Al ₂ Si ₅ O ₂₀ (OH,F) ₄ .

Среди анионного изоморфизма в биотите преобладает F ⇌ OH обмен. Установлено, что биотитовый твердый раствор по комплексному гетеровалентному катионному и анионному изоморфизму близок к идеальному (Аранович, 1991). Считается, что подавляющее большинство природных флюидов относятся к разбавленным растворам,

которые, в отношении фтора, близки к идеальным. Поэтому для природных реакций распределения фтора между слюдами и флюидом, в качестве первого приближения, могут быть применены модели идеального обмена.

Сродство к фтору различных миналов биотита. Высокое сродство литиевых и магниезиальных слюд к фтору очевидно из наиболее распространенных составов природных слюд (Лапидес и др., 1977; Foster, 1960). С другой стороны, в минералах отмечается обратная корреляция (“avoidance”) железа и титана с фтором (Gunow et al., 1980; Grew et al., 1990; Munoz, 1984). Преимущественная связь F и Mg в составе биотита подтверждена методами спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (Sanz, Stone, 1979). Соотношения между F/ОН отношением в различных миналах биотита и отношением фугитивностей HF и H₂O в водном флюиде были определены экспериментально для различных температур и представлены в виде следующих “фугитивностных” соотношений (Munoz, 1984):

$$K_f = (X_{F-mica} / f_{H_2O}) / (X_{OH-mica} * f_{HF}) \quad (4.2)$$

$$\log K_f(\text{Phl}) = 2100/T(K) + 1,52 \quad (4.3)$$

$$\log K_f(\text{Ann}) = 2100/T(K) + 0,41 \quad (4.4)$$

$$\log K_f(\text{Sid}) = 2100/T(K) + 0,20 \quad (4.5)$$

Нами получено экспериментально “концентрационное” соотношение для флогопита (Aksyuk and Zhukovskaya, 1994):

$$K_M(P, T) = (X_{F-mica} / X_{OH-mica}) / (M_{HF} / M_{H_2O})_{T,P} \quad (4.6)$$

$$\log M_{HF}(\text{Phl}) = \log (X_F / (1 - X_F))_{\text{Phl}} - 1722/T(K) - 0,2112 \quad (4.7)$$

Подобные “концентрационные” соотношения для аннитового и сидерофиллитового миналов могут быть получены из “концентрационного” уравнения (4.7) и “фугитивностных” уравнений (4.3, 4.4, 4.5). Если определить коэффициент Генри для HF и H₂O во флюиде как отношение концентрации *M* к фугитивности *f*:

$$h = M/f \quad (4.8),$$

то отношение коэффициентов Генри h_{H_2O}/h_{HF} для H₂O и HF во флюидах, равновесных с фторсодержащей слюдой, будет равно отношению “фугитивностной” (уравнение 4.2) и «концентрационной» (уравнение 4.6) констант распределения фтора между флюидом и слюдой в обменной реакции (1.1):

$$K_f / K_M = h_{H_2O} / h_{HF} \quad (4.9).$$

При одних и тех же значениях *P-T*- (содержание F) отношение коэффициентов Генри должно быть близким для различных миналов слюд. Если принять отношение (4.9) равным значениям, полученным экспериментально для флогопита, то можно вывести концентрационные соотношения для сродства к фтору других миналов слюд путем несложных алгебраических преобразований (Аксюк, 2002; Aksyuk, 2001; Aksyuk and Zhukovskaya, 1992). Выведенные концентрационные зависимости сродства к фтору во флюиде для аннита и сидерофиллита имеют вид:

$$\log M_{HF}(\text{Ann}) = \log (X_F / (1 - X_F))_{\text{Ann}} - 1722/T(K) + 0,8958 \quad (4.10),$$

$$\log M_{HF}(\text{Sid}) = \log (X_F / (1 - X_F))_{\text{Sid}} - 1722/T(K) + 1,1118. \quad (4.11).$$

Полученные концентрационные зависимости сродства к фтору основных триоктаэдрических миналов биотитового твердого раствора положены в основу разработки биотитового геофториметра.

Сродство к фтору биотитового твердого раствора. Согласно экспериментальным данным, распределение фтора между миналами биотита и флюидом близко к идеальному (Munoz, 1984; Aksyuk, Zhukovskaya, 1994).. В работах (Munoz, 1984; Gunow et al., 1980) общее сродство биотита определялось как сумма вкладов флогопитового, аннитового и сидерофиллитового миналов, взятых пропорционально их мольным долям или активностям. Нам представляется более логичным и точным определять сродство биотита к фтору через мольные доли $Mg \leftrightarrow Fe$ и $(Mg,Fe)Si \leftrightarrow Al_2$ изоморфизма. Для биотита с двумя типами изоморфизма $Mg \leftrightarrow Fe$ и $(Mg,Fe)Si \leftrightarrow Al_2$ концентрация HF во флюиде, равновесном с биотитом, будет связана с составом биотита согласно соотношению:

$$\log M_{HF}(Bt) = X_{Mg} \log M_{HF}(Phl) + (1 - X_{Mg}) \log M_{HF}(Ann) + (Al - 2) [\log M_{HF}(Ann) - \log M_{HF}(Sid)] \quad (4.12).$$

В этом соотношении эффект $Mg \leftrightarrow Fe$ изоморфизма на сродство биотита к фтору учтен через X_{Mg} , т.е. мольную долю Mg в октаэдрической позиции. Влияние других компонентов в этой позиции принимается равным эффекту Fe. Эффект $[(Mg,Fe)Si] \leftrightarrow 2Al$ изоморфизма учтен через коэффициент $(Al - 2)$, где Al – формульное количество Al в биотите. Этот коэффициент характеризует замещение между изоморфными рядами: $(Phl-East) \leftrightarrow (Ann-Sid)$. Через сродство флогопита (уравнение 4.7), аннита (ур. 4.10), сидерофиллита (ур. 4.11) и соотношение (4.12) температурная зависимость между равновесной концентрацией HF во флюиде и составом биотита может быть раскрыта в виде уравнения:

$$\log M_{HF}(Bt) = \log (X_F / (1 - X_F))_{Bt} - 1722 / T(K) - 1,107 * X_{Mg} + 0,216(Al - 2) + 0,8958 \quad (4.13),$$

где $X_F = F/4$, $X_{Mg} = Mg/\Sigma_{oct}$; F, Mg, Al означают числа этих химических элементов в кристаллохимической формуле биотита, рассчитанной на 44 отрицательных электрических заряда; Σ_{oct} – сумма октаэдрических мест в кристаллохимической формуле биотита.

Уравнение биотитового геофториметра может быть определено через соотношение (4.13), если к последнему добавить терм $\log a_{H_2O}$, как это было предложено ранее для флогопитового геофториметра (Аксюк, 2002; Aksyuk, Zhukovskaya, 1994). Это позволит учесть возможное отклонение состава природного флюида от практически чисто водного, в котором проводились эксперименты и для которого получены оценки сродства миналов биотита к фтору во флюиде. Выражение биотитового геофториметра примет вид:

$$\log M_{HF}(Bt) = \log (X_F / (1 - X_F))_{Bt} - 1722 / T(K) - 1,107 * X_{Mg} + 0,216(Al - 2) + 0,8958 + \log a_{H_2O} \quad (4.14).$$

Природные биотиты иногда обнаруживают дефицит Al или избыток кислорода по отношению к кристаллохимической формуле биотита, рассчитанной на основе флогопит-аннит-сидерофиллит-F-OH модели. Это может быть следствием обогащения состава кремнеземом при замещениях типа $Al_2 \leftrightarrow Li_2Si$, $MgAl \leftrightarrow LiSi$ или $(OH)_2 \leftrightarrow O^{2-}$. Поэтому следует соблюдать осторожность при приложении предлагаемого биотитового геофториметра к подобным слюдам. Влияние избытка O^{2-} на сродство биотита к фтору пока не изучено. Можно лишь предполагать, что вхождение O^{2-} в анионную часть биотита будет сдвигать распределение фтора в пользу флюида, так как фтор обладает относительно сильным сродством к водороду и слабым к кислороду (Маракушев, 1979), в этом случае расчеты по уравнению (4.14) могут несколько завышать концентрацию HF во флюиде. Для большинства природных слюд вклад неучтенных изоморфных замещений будет, по-видимому, невелик из-за относительно слабого их сродства к фтору (исключая Li, см. ниже) и малой мольной доли подобных замещений в природных наиболее

распространенных биотитах. Поэтому следует ожидать, что для подавляющего большинства геологических обстановок предлагаемый биотитовый геофториметр будет давать реальные оценки концентрации HF в природных флюидах.

4.3 Геофториметр литиевых слюд

Сродство Li к F в слюдах пока не охарактеризовано количественно экспериментальными методами. Известно, что ионные радиусы Li и Mg близки. Литий в биотите замещает преимущественно магний и в системе биотит-флюид концентрируется преимущественно в твердой фазе. По термодинамическим расчетам (Маракушев, 1979) энтальпии образования, определяющие сродство Li и Mg к фтору и водороду, составляют:

$$\text{а) к фтору} \quad \text{LiF}_{\text{ТВ.}} = \text{Li}_{\text{газ}} + \text{F}_{\text{газ}}, \quad \Delta H_{298} = 203 \text{ ккал};$$

$$0,5(\text{MgF}_2)_{\text{ТВ.}} = 0,5\text{Mg}_{\text{газ}} + \text{F}_{\text{газ}}, \quad \Delta H_{298} = 170 \text{ ккал};$$

$$\text{б) к водороду} \quad \text{LiH}_{\text{ТВ.}} = \text{Li}_{\text{газ}} + \text{H}_{\text{газ}}, \quad \Delta H_{298} = 112 \text{ ккал};$$

$$0,5(\text{MgH}_2)_{\text{ТВ.}} = 0,5\text{Mg}_{\text{газ}} + \text{H}_{\text{газ}}, \quad \Delta H_{298} = 79 \text{ ккал}.$$

Различие в сродстве к фтору и водороду у Mg и Li оказывается одинаковым и равным 33 ккал. При отсутствии других более прямых данных это может служить косвенным основанием для предположения, что сродство Li-F-OH в триоктаэдрических литиевых слюдах близко к сродству Mg-F-OH в биотите. Следовательно, в качестве первого приближения можно принять, что при гетеровалентном изоморфизме типа $\text{Li}_2\text{AlSi} \Leftrightarrow \text{Mg}_2\text{Fe}_{2,5}$ или $\text{LiSi} \Leftrightarrow \text{FeAl}$, которые, по-видимому, наиболее характерны для литиевых слюд биотит-циннвальдитового ряда, вхождение одного атома лития будет изменять сродство слюды к фтору эквивалентное одному атому магния. Сродство к фтору у такой слюды будет возрастать пропорционально мольной доли суммы атомов лития и магния в октаэдрической позиции кристаллохимической формулы слюды, т.е. пропорционально $X_{\text{Mg,Li}} = (\text{Mg} + \text{Li}) / \Sigma_{\text{окт}}$. Вкладом других возможных дополнительных типов изоморфизма в литиевой слюде, по-видимому, можно пренебречь, так как он будет значительно меньше из-за их малой доли, по сравнению с учтенными главными типами изоморфизма, и малого влияния их на изменение сродства слюды к F-OH обмену.

Модифицированное для Li-содержащих слюд уравнение биотитового геофториметра примет вид:

$$\log M_{\text{HF}}(\text{Li-mica}) = \log (X_{\text{F}} / (1 - X_{\text{F}}))_{\text{Li-mica}} - 1722 / T(\text{K}) - 1,107 * X_{\text{Mg,Li}} + 0,216 * (\text{Al} - 2) + 0,8958 + \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.15).$$

Некоторые природные литийсодержащие слюды обнаруживают дефицит Al в кристаллохимической формуле, рассчитанной на базе флогопит-аннит-сидерофиллит-истонитового твердого раствора, что может быть результатом обогащения слюды кремнеземом при изоморфных замещениях типа $\text{Al}_2 \Leftrightarrow \text{Li}_2\text{Si}$. Количественный вклад таких замещений еще предстоит уточнить.

4.4 Мусковитовый геофториметр

Мусковит является диоктаэдрической слюдой с идеализированной формулой $\text{KA}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$. Основным элементом структуры мусковита, как и других слюд, является трехслойный пакет, сложенный двумя кремнеалюмосиликатными тетраэдрическими слоями и одним внутренним октаэдрическим слоем с двух- или

трехвалентными катионами: Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ и др. Причем в структуре мусковита из шести атомов алюминия два находятся в шестерной и один - в четверной координации.

Согласно (Munoz, 1984), “фугитивностная” константа обменной реакции между мусковитом и флюидом описывается уравнением:

$$\log K_f(\text{Ms}) = 2100/T(\text{K}) - 0,11 \quad (4.16)$$

По схеме, детально обсужденной при выводе биотитового геофториметра, может быть определена температурная зависимость концентрации HF во флюиде, равновесном с чистым мусковитом (Аксюк, 2002):

$$\log M_{\text{HF}}(\text{Ms}) = \log (X_F/(1-X_F))_{\text{Ms}} - 1722/T(\text{K}) + 1,419 \quad (4.17).$$

Природные мусковиты представляют собой твердые растворы с изоморфными замещениями: K \leftrightarrow Na, (Mg,Fe)Si \leftrightarrow Al₂, Fe³⁺ \leftrightarrow Al³⁺, Mg \leftrightarrow Fe и др. В модели мусковитового геофториметра K \leftrightarrow Na изоморфизм, т.е. вхождение в состав мусковита парагонитового минала, вероятно, можно не учитывать, так как влияние межслоевых катионов K и Na на сродство слюды к F должно быть близким. Мы не можем точно учесть также вхождение Fe³⁺ в мусковит, так как нет количественных данных, характеризующих влияние вхождения трехвалентного железа на сродство слюд к фтору, хотя можно ожидать, что оно будет небольшим. Следует вспомнить также об известных трудностях с определением железа различной валентности в составе минералов. Остается лишь принять, что при невысоких содержаниях выше названных изоморфных замещений в мусковитах, наиболее распространенных составов, такие замещения не должны существенно влиять на изменение сродства мусковита к фтору.

Очевидно, что основное влияние изменения соотношений катионных компонентов на сродство мусковита к фтору будет учтено, если оценить роль изоморфных замещений (Mg,Fe)Si \leftrightarrow Al₂ и Mg \leftrightarrow Fe, а также вхождение Li. Как первое приближение, можно принять, что в диоктаэдрических слюдах это влияние близко к оценкам, полученным для триоктаэдрических слюд. В таком случае роль замещения (Mg,Fe)Si \leftrightarrow Al₂ можно оценить через замещение аннит-сидерофиллит. Учёт Mg₃ \leftrightarrow Al₂ и Mg \leftrightarrow Fe изоморфизма в мусковитах через замещение флогопит-мусковит и флогопит-аннит является более грубым, так как в флогопитах фтор наиболее сильно связан с магнием, и существенное отличие в сродстве магния к фтору в мусковите по сравнению с флогопитом может внести значимую погрешность в мусковитовый геофториметр.

Если написать кристаллохимическую формулу чистого мусковита в форме, аналогичной вышеприведенной для биотитовых миналов: K₂Al_{2,5}(Al_{1,5} Si)Al₂Si₅O₂₀(OH,F)₄, то из соотношений (4.7, 4.10, 4.11 и 4.17) можно видеть, что замещение Mg₆ \leftrightarrow Al₄ от флогопита к мусковиту сдвигает log M_{HF} в равновесном флюиде на величину 1,63, т.е. на 0,272 на один атом Mg. Замещение (FeSi) \leftrightarrow Al₂ в ряду Ann-Sid в кристаллохимической формуле биотита сдвигает log M_{HF} в равновесном флюиде на величину 0,216 на один атом Si или Fe или на два атома Al. При Mg \leftrightarrow Fe обмене этот сдвиг log M_{HF} составляет в ряду Phl-Ann 1,11 на 6 атомов Fe, т.е. на 0,185 на один атом Fe, участвующего в замещении Mg в кристаллохимической формуле слюды. Сродство к Li в мусковите, как и в биотите, можно принять равным сродству к магнию. Таким образом, суммарный сдвиг log M_{HF} во флюиде, равновесном со сложным твердым раствором мусковита, будет равен:

$$0,272(\text{Li}+\text{Mg})+ 0,216(6-\text{Si})+0,185(\text{Fe}+\text{Si}-6),$$

где Li, Mg, Fe, Si – число атомов в кристаллохимической формуле мусковита, рассчитанной на 44 положительных заряда.

В выражение для мусковитового геофториметра необходимо также включить терм, учитывающий отклонение природного гидротермального флюида от идеальности:

$$\log M_{HF}(Ms) = \log (X_F/(1-X_F))_{Ms} - 1722/T(K) - 0,272(Li+Mg) + 0,216(6-Si) + 0,185(Fe+Si-6) + 1.419 + \log a_{H_2O} \quad (4.18).$$

Поскольку этот геофториметр соответствует диоктаэдрической слюде, то при сложных составах природной слюды можно воспользоваться рекомендацией, предложенной в работе по современной номенклатуре слюд (Rieder et al., 1999), относить к диоктаэдрическим слюдам те, у которых число октаэдрических катионов <5 в кристаллохимической формуле с 44 положительными зарядами. А к триоктаэдрическим - с числом октаэдрических катионов >5. Но в этом случае надо быть осторожными с литийсодержащими слюдами, при химическом анализе которых литий не определялся.

4.5 Апатитовый геофториметр

Равновесия фтор-, хлор-, гидроксил-апатитов с водными растворами при температурах до 350°C рассчитывались из термодинамических данных (Валяшко и др., 1968) и изучались экспериментально при 500-700°C и 1-4 кбар. Во фторидной системе опыты с апатитом проводились в присутствии флюорит-портландитового буфера (Коржинский, 1981).

Нами «концентрационное» соотношение для системы апатит-флюид, т.е. соотношение между концентрацией HF во флюиде, составом апатитового твердого раствора и температурой выведено через систему зависимостей (Аксюк, 2002, 2003). Эта система объединяет: (1) экспериментально установленное "концентрационное" соотношение для флогопита (уравнение 4.7), (2) уравнение апатит-биотитового (флогопитового) геотермометра (Zhu, Sverjensky, 1992) и (3) оценки концентраций фтора в природном флюиде, полученные при различных температурах с помощью биотитового геофториметра, для известных природных парагенезисов апатит-биотит.

Вывод апатитового геофториметра. Примем структуру уравнения апатитового геофториметра аналогичной для флогопитового:

$$\log M_{HF}(Phl) = \log (X_F/(1-X_F))_{Phl} + A_{Phl}/T(K) + B_{Phl} \quad (4.19),$$

$$\log M_{HF}(Ap) = \log (X_F/(1-X_F))_{Ap} + A_{Ap}/T(K) + B_{Ap}, \quad (4.20),$$

где $A_{Phl} = -1722$, $B_{Phl} = -0,2112$. Для равновесия апатит-флогопит $\log M_{HF}(Ap) = \log M_{HF}(Phl)$ и константа распределения обменной реакции $K_d = [X_F/(1-X_F)]_{Ap} / [X_F/(1-X_F)]_{Phl}$ равна:

$$\log K_d = (A_{Phl} - A_{Ap})/T(K) + B_{Phl} - B_{Ap}. \quad (4.21).$$

С другой стороны, из апатит-биотитового геотермометра (Zhu, Sverjensky, 1992):

$$T(K) = [8852 - 24 * P(\text{кбар}) + 5000 * X_{Fe}] / [1,987 \ln K_d + 3,3666], \quad (4.22),$$

где $X_{Fe} = (Fe + Al^{VI}) / (Fe + Mg + Al^{VI})$ в формуле биотита, для апатит-флогопита с $X_{Fe} = 0$ следует:

$$\log K_d = [1935 - 5,246 * P(\text{кбар})] / T(K) - 0,7358. \quad (4.23).$$

Из уравнений (4.21) и (4.23) может быть определена величина A_{Ap} :

$$A_{Ap} = -3657 + 5,246 P(\text{кбар}) - 0,5246 T(K) + B_{Ap} T(K), \quad (4.24)$$

и уравнение сродства апатита к фтору во флюиде примет вид:

$$\log M_{\text{HF}} (\text{Ap}) = \log [X_{\text{F}}/(1-X_{\text{F}})]_{\text{Ap}} - [3657-5,246 P(\text{кбар})]/T(\text{К}) - 0,5246 + V_{\text{Ap}} . \quad (4.25).$$

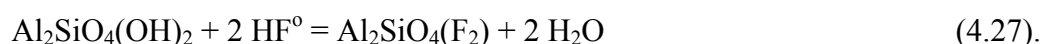
Величину V_{Ap} определим путем сопоставления оценок M_{HF} во флюиде, полученных с помощью биотитового геофториметра (уравнение 4.14) и уравнения (4.25) для апатита при $V_{\text{Ap}}=0$ для парагенезисов апатит-биотит, детально изученных в яньтаушанских гранитах Северо-Восточного Тайваня (Wang, Jeng, 1990). В расчетах принято, что давление составляло 1 кбар и $a_{\text{H}_2\text{O}}=1$, что наиболее вероятно для подобного типа гранитных массивов. Из результатов расчетов следует, что уравнение (4.25) дает по апатиту величину $\log M_{\text{HF}}$ во флюиде систематически меньшую, чем биотитовый геофториметр по биотиту. Это различие составляет величину V_{Ap} , и равно около 1,2.

Таким образом, с учетом терма по активности воды в природном флюиде уравнение апатитового геофториметра будет иметь вид:

$$\log M_{\text{HF}} (\text{Ap}) = \log [X_{\text{F}}/(1-X_{\text{F}})]_{\text{Ap}} - [3657- 5,246*P(\text{кбар})]/T(\text{К}) + 0,7 + \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.26).$$

4.6 Топазовый геофториметр

Распределение фтора между флюидом и топазовым твердым раствором определяется обменной реакцией:



Константа равновесия этой реакции (K_M):

$$K_M (\text{Toz}) = (X_{\text{F-Toz}}/X_{\text{OH-Toz}})/(M_{\text{HF}}/M_{\text{H}_2\text{O}})^{1,2} \quad (4.28),$$

где $X_{\text{F-Toz}}$ и $X_{\text{OH-Toz}}$ – мольные доли фтор- и гидроксил-топаза в идеальном топазовом твердом растворе, M_{HF} и $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная (моль/дм³) концентрация HF и H₂O во флюиде при высоких температурах и давлениях, соответственно. В равновесии с топазом концентрация HF равна:

$$M_{\text{HF}} (\text{Toz}) = (M_{\text{H}_2\text{O}})^{1,2} * (X_{\text{F-Toz}}/X_{\text{OH-Toz}})/K_M(\text{Toz}) \quad (4.29).$$

Это уравнение может служить основой для разработки топазового геофториметра, аналогичного полученным нами ранее слюдяных и апатитового геофториметров (Aksyuk and Konyshev, 2006).

Аналогичные соотношения характерны для равновесия мусковит – флюид, для которого нами уже получен геофториметр. Парагенезисы мусковит-топаз при различных температурах позволяют через мусковитовый геофториметр откалибровать топазовый геофториметр (Рис. 4.1). W.E. Halter и A.E. Williams-Jones (1999) использовали константу равновесия F-ОН обменной реакции между топазом и мусковитом как геотермометр, который был приложен ими к топаз-мусковитовым ассоциациям из месторождения the East Kemptville, Nova Scotia; the Triberg Granite Complex in Black Forest, Германия; the Seagull batholith, Yukon Territory; и the Kutemajärvi золото-теллуридное месторождение в Финляндии. Нами температуры, составы мусковитов и топазов из этих парагенезисов были взяты из работы (Halter and Williams-Jones, 1999) и через оценки M_{HF} во флюиде, полученные с помощью мусковитового геофториметра, был откалиброван топазовый геофториметр:

$$\log M_{\text{HF}} (\text{Toz}) = \log (X_{\text{F}}/(1-X_{\text{F}}))_{\text{Toz}} - 2580/T(\text{К}) + 0.85 + \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.30),$$

где X_F – мольная доля F-топазового минала, a_{H_2O} – активность воды во флюиде (Аксыук and Konyshev, 2006).

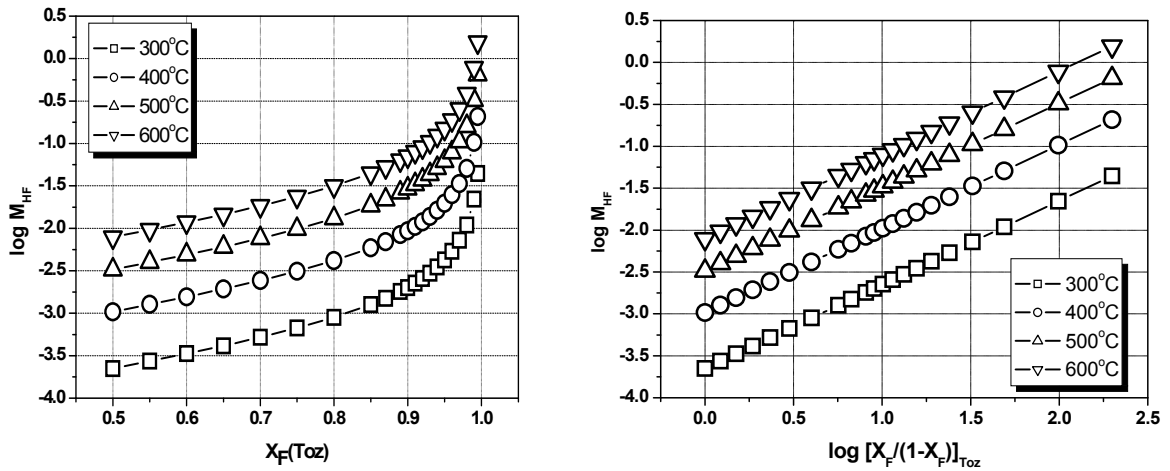


Рис. 4.1 Соотношения между $T^{\circ}C$, $\log M_{HF}$, $(X_F)_{toz}$ и $\log (X_F/(1-X_F))_{toz}$, рассчитанные по топазовому геофториметру

Возможная неидеальность топазового твердого раствора, вслед за (Halter and Williams-Jones, 1999), нами в расчет не принималась, как и возможный Si \leftrightarrow Al изоморфизм в топазе и диссоциация HF в гидротермальном растворе. Рассчитанные по топазовому геофториметру соотношения между $T^{\circ}C$, $\log M_{HF}$ и $\log (X_F/(1-X_F))_{toz}$ показаны на рис. 4.1. Оценки с помощью предлагаемого топазового геофториметра (уравнение 4.30) будут давать минимальные значения M_{HF} .

4.7 Топаз-андалузитовый геофториметр

Интересно приложить топазовый геофториметр к экспериментальным данным М.Д. Бартона (Barton, 1982), где приведены как температуры опытов, так и фтористость топазов после опытов. Эти эксперименты были направлены на изучение реакции флюида с андалузит-топазовой ассоциацией. В минальной форме реакция имеет вид:



где гидроксил-топаз представляет минал в F-OH топазовом твердом растворе. В опытах в качестве исходных использовались природные топазы с различной фтористостью, с X_{F-Toz} равной 0,986; 0,894; 0,818; 0,752. В ходе опытов топазы меняли свою фтористость, так что подход к равновесию осуществлялся с двух сторон, как при уменьшении, так и увеличении фтористости исходного состава топаза.

На рис. 4.2 показаны концентрации HF в растворе, рассчитанные с помощью топазового геофториметра для экспериментальной ассоциации топаз-силикат алюминия-водный флюид (температуры и состав топаза взяты из работы (Barton, 1982)). Из рисунка видно, что для ассоциации топаз-андалузит характерны относительно высокие концентрации HF во флюиде в широком диапазоне температур.

Соотношение между $\log M_{HF}$ и температурой ($T^{\circ}C$) в этом массиве экспериментальных данных ассоциации описывается методом наименьших квадратов как:

$$\log M_{HF}(\text{моль/дм}^3) = 0,0044 * T^{\circ}C - 3,9405 \quad (R^2=0.8573) \quad (4.32).$$

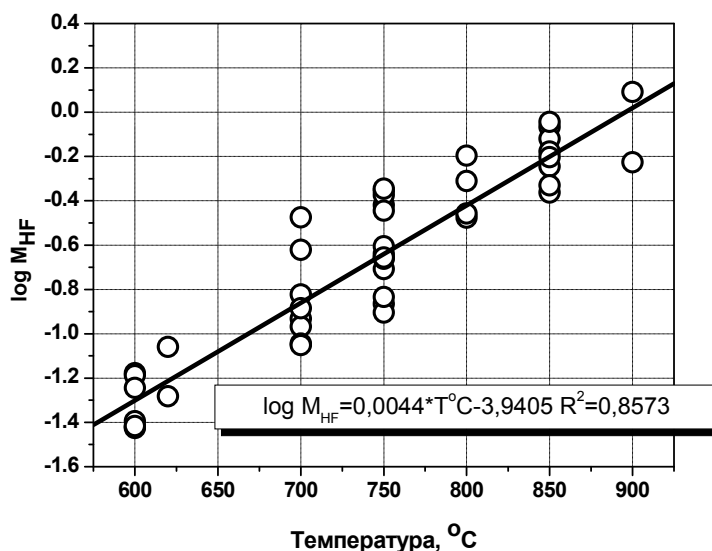


Рис. 4.2 Концентрации HF в растворах, равновесных с андалузит-топазовой ассоциацией согласно экспериментальным данным из работы (Barton, 1982), определенные с помощью топазового геофториметра

Это уравнение может быть использовано как топаз – андалузитовый геофториметр для приближенной оценки концентраций HF в природных флюидах, равновесных с этой минеральной ассоциацией (Aksyuk and Konyshev, 2006).

Глава 5

ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИЙ HF ВО ФЛЮИДАХ КОНКРЕТНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ, СВЯЗАННЫХ С ГРАНИТОИДАМИ

В рассмотрение включены следующие геологические объекты: граниты Центрального Казахстана, месторождение Акчатау, граниты Восточно-Уральского поднятия, топаз содержащие граниты и риолиты Хонейкомб Хилла и Спор Маунтин (США), литий-фтористые амазонитовые граниты Ta-Nb месторождений Орловка и Этыка (Восточное Забайкалье), флюиды Санта Риты, Аксуг, Шахтомы и других Cu-Mo-порфировых месторождений, флюиды некоторых гранитов Вознесенского рудного узла, различные скарны и скарновые месторождения (Аксюк, 2002).

5.1 Граниты Центрального Казахстана

Для оценки концентраций фтора во флюидах, связанных с формированием некоторых казахстанских гранитных массивов рудоносного Акчатауского комплекса (Акчатау, Бектауата, Сарытау, С-В Кент, Кызылрай, Майтас) и безрудного Калдырминского комплекса (Темирши, Шетский Койташ, Восточный Коунрад, Аршалы, Байназар), были использованы опубликованные данные по химическим составам слюд и температурам их образования (Негрей, 1983). Результаты полученных оценок представлены на рис. 5.1.



Рис. 5.1 Концентрации HF (M , моль/дм³) во флюидах, связанных с различными гранитами, определенные с помощью геофториметров

5.2 Вольфрамовое грейзеновое месторождение Акчатау

На широко известном грейзеновом месторождении вольфрама Акчатау выделяют три фазы лейкогранитов, сформировавшиеся в интервале температур 650-800°C при давлении около 1 кбар (Зарайский и др., 1994). Концентрации HF во флюиде всех трех фаз ложатся на верхний фторидный тренд и остаются на одном уровне около 0,06 моль/кг H₂O (рис. 5.1 и 5.2). Практически эти концентрации не изменились и во время формирования более поздних жил пегматоидов.

Можно предполагать, что концентрации HF во флюиде сохранялись на одном уровне на протяжении всего магматического процесса, за исключением образования маломощных ветвящихся жил (даек) топаз содержащих гранитов, впервые описанных Ф.Рейфом и В. Серых в 1989 году. По нашим оценкам по изученным слюдам из этих пород, концентрации HF во флюиде для последних должны были составлять при температурах 650°C около 0,54 моль/дм³, т.е. почти на порядок выше, чем для I-III фаз акчатауских гранитов. Эти топаз содержащие породы должны были образовываться из остаточного расплава значительно обогащенного фтором. Глубинный резервуар этого расплава был, по-видимому, небольшим, поэтому жилы таких литий-фтористых гранитов на Акчатауском месторождении единичны. Интересно, что адамеллиты (с $\log M_{HF} = -2,32$ при $T=655^\circ\text{C}$) из штока в районе Акчатауского месторождения, которые могут быть, по предположению некоторых исследователей, родоначальниками акчатауских лейкогранитов, не попадают на верхний высокофторидный тренд вместе с акчатаускими гранитами, а ложатся на нижний тренд вместе с безрудными гранитами других комплексов (Zaraisky and Aksyuk, 1996; Aksyuk, 1999; Аксюк, 2000).

Концентрации HF во флюиде, унаследованные от акчатауских лейкогранитов, несколько снижались на грейзеновой стадии формирования месторождения, оставаясь на

уровне $\log M_{\text{HF}} = -1,6$, по-видимому, из-за снижения температуры и разбавления гидротермальных растворов метеорными водами.

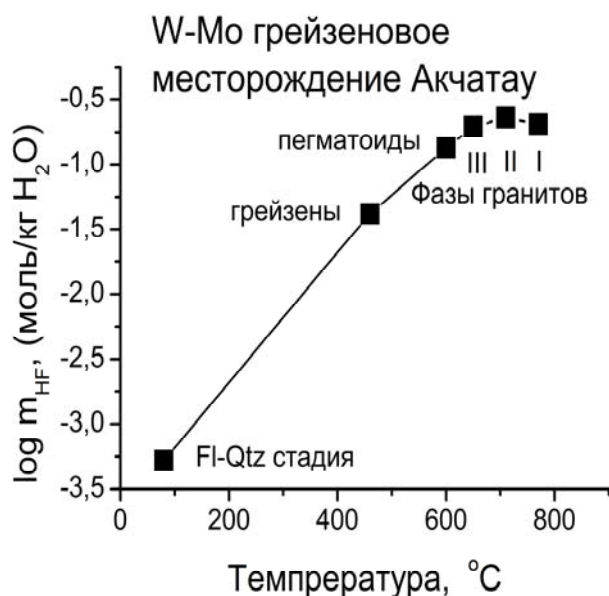


Рис. 5.2 Концентрации HF (m , моль/кг H₂O) в природном флюиде Акчатауского месторождения

На заключительных стадиях рудного процесса, когда при 80°C образовывалась флюорит-кварцевая ассоциация, концентрация HF по данным термодинамических расчетов по HCh программе Ю.В. Шварова (1999) снижалась до $\log M_{\text{HF}} = -3,29$, видимо, из-за связывания фтора во флюорит.

5.3 Молибденовое месторождение Хендерсон

На месторождении Хендерсон (Колорадо, США) штокверковая молибденовая минерализация связана с позднеолигоценным интрузивным комплексом риолитовых порфиров и гранит-порфиров, залегающими выше штока хендерсоновских гранитов, вмещающими локальные зоны грейзенов (Gunow et al., 1980). В работе А. Гунова и др. (1980) приведены составы первичного биотита из хендерсоновских гранитов, биотита из гидротермальной жилы, зеленого гидротермального биотита из зоны окварцевания и серицита из кварц-серицит-пиритовой зоны. Из-за широкого развития вторичных изменений авторы предполагают, что равновесные по F-OH обмену температуры для всех слюд Хендерсона были примерно одними и теми же и составляли около 350°C. В этом случае, согласно биотитовому геофториметру, концентрации HF во флюиде должны быть около 0,01 моль/дм³. Значение M_{HF} , определенное для серицита с помощью мусковитового геофториметра (нижняя точка на рис. 5.1), оказалось близким к величинам, определенным по биотиту. Интересно, что концентрации HF во флюидах Хендерсона попадают на продолжение $\log M_{\text{HF}}-T$ тренда, прослеженного для месторождения Акчатау (рис. 5.1). Сильное снижение концентраций в этих флюидах, связанных с процессами вторичных изменений, по сравнению с высокотемпературными магматическими флюидами (см. например, рис. 5.2, месторождение Акчатау) может указывать на возможное существенное снижение активности фтора в хендерсоновских флюидах на стадии вторичных изменений при 350°C, а также из-за разбавления флюидов метеорными водами (Аксюк, 2002).

5.4 Граниты и лейкограниты Урала

Сопоставление слабо вольфрамоносных лейкогранитов Урала с классическими, продуктивными на вольфрам акчатаускими лейкогранитами Казахстана показало, что

граниты обоих регионов по основным петрохимическим компонентам почти идентичны (Зарайский, Аксюк, 1997). Важной отличительной особенностью лейкогранитов Казахстана по сравнению с уральскими является более высокое содержание в них фтора (800-4200 ppm против 120-1000 ppm) и более фтористый состав слюд (Грабежев и др., 1987, 1995; Serykh, 1996). Для оценки концентраций фтора во флюиде были использованы опубликованные составы биотитов из массивов гранит-лейкогранитовой и адамеллит-гранитовой формаций Восточно-Уральского поднятия: Шоткинское, Султаевского, Степнинского, Адуйского и Варламовского (Грабежев и др., 1987). Определение с помощью биотитового геофториметра концентраций HF во флюиде, показало, что эти уральские граниты характеризуются значительно меньшими концентрациями по сравнению с акчатаускими (рис. 5.1). По поведению фтора они ложатся на нижний, низкофторидный тренд, вдоль которого концентрации HF во флюиде резко падают при снижении температуры формирования слюд (Аксюк, 2000, 2002). По-видимому, процесс дифференциации этих уральских гранитов проходил в системе, закрытой по фтору, где не происходило накопления обогащенных фтором расплавов. Отсюда - бедность флюидов фтором и низкая продуктивность на вольфрам этих гранитов в отличие от гранитов акчатауского комплекса в Центральном Казахстане, где процессы накопления фтора и рудных компонентов были более глубоко развиты. Следует подчеркнуть, что приведенные данные являются весьма ограниченными и не исключают перспективу обнаружения на Урале лейкогранитов, с которыми были бы связаны флюиды с высокими концентрациями HF и редкометальные месторождения.

5.5 Cu–Mo-порфиновые месторождения

Санта Рита. На медно-порфировом месторождении Санта Рита (Нью Мексика, США) установлены различные генерации биотита: магматический, вторичный и жильный. Вторичные изменения относятся к калиевому, аргилитовому, филлитовому и пропилитовому типами. Температуры формирования биотита этих генераций определены как $745^{\circ} \pm 20^{\circ}\text{C}$, $650^{\circ} \pm 20^{\circ}\text{C}$, и $580^{\circ} \pm 20^{\circ}\text{C}$, соответственно (Jacobs, Parry, 1979).

По оценкам, полученных с помощью биотитового геофториметра, в равновесии с биотитами был флюид с концентрациями HF в интервалах: 1) от 0,0024 моль/дм³ до 0,0063 моль/дм³ и 0,0037 моль/дм³, в среднем, при 745°C ; 2) от 0,0024 моль/дм³ до 0,0052 моль/дм³ и 0,0034 моль/дм³, в среднем, при 650°C ; и 3) от 0,0021 моль/дм³ до 0,0027 моль/дм³ и 0,0024 моль/дм³, в среднем, при 580°C (рис. 5.3).

В работе (Parry et al., 1984) приведены данные по составам и температурам образования серицитов из геотермального поля Рузвельт Хот Спрингс, медно-порфирового рудопроявления Тинтик и медно-порфирового месторождения Санта Рита. Оценка концентраций HF во флюиде с помощью мусковитового геофториметра показывает, что они ложатся на низкотемпературное продолжение $\log M_{\text{HF}}-T$ тренда, намеченного для системы биотит-флюид месторождения Санта Рита (рис. 5.3).

Месторождения Аксуг и Шахтама. Молибденово-медное месторождение Аксуг (Тува) и существенно молибденовое месторождение Шахтама (Восточное Забайкалье) были изучены В.И. Сотниковым и А.Н. Берзиной (1993). Ими определены составы и температуры формирования слюд из различных фаз аксугского и шахтаминского гранитоидных массивов. По данным авторов подобные порфиновые месторождения формируются в процессе длительной эндогенной активности, когда на коллизионном этапе внедряются породы повышенной основности, а на постколлизионном – породы субвулканического рудоносного порфирового комплекса. На месторождении Аксуг, сформировавшемся во время каледонского цикла, магматиты относятся к известково-щелочной серии и характеризуются пониженными щелочностью и содержаниями всех литофильных элементов-примесей, обычными для гранитоидов андезитового ряда (Берзина и др., 1996). Шахтаминское месторождение образовалось во время мезозойского

цикла. По минеральному составу и геохимическим параметрам гранитоиды вмещающих и порфировых комплексов этого месторождения относятся к типу, для которого характерна незначительная роль коровых пород при генерации расплава. Такие условия формирования месторождений Аксуг и Шахтама определили преимущественно хлоридную, а не фторидную специфику флюидов, связанных с этими гранитоидами.

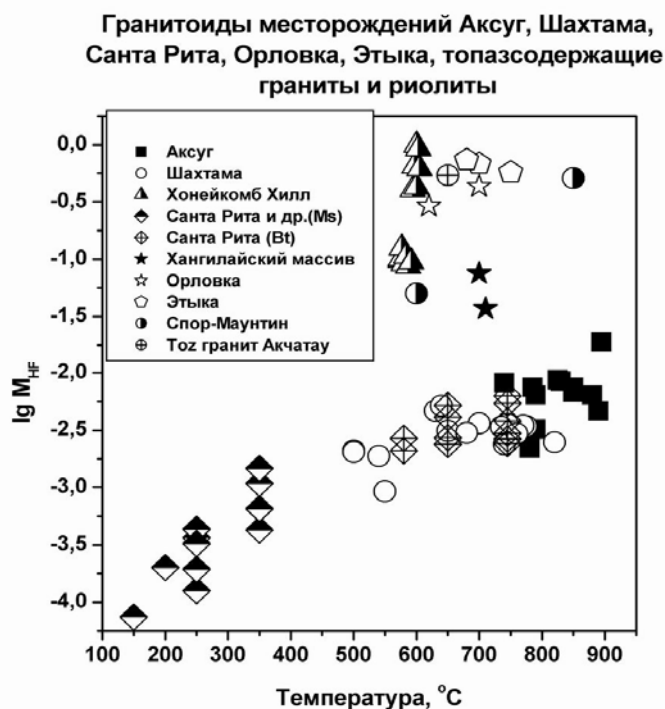


Рис. 5.3 Концентрации HF во флюидах некоторых месторождений, определенные с помощью различных геофториметров

По поведению концентраций HF во флюиде, определенных с помощью биотитового геофториметра, полученные оценки по биотитам этих месторождений ложатся вдоль нижнего фторидного тренда (рис. 5.3). При снижении температуры от 900°C до 500°C концентрация HF во флюиде снижается более чем на порядок. Подобное поведение фтора характерно и для других медно-порфировых месторождений, например: Санта Рита (см. выше) и Эрденет (Монголия).

Месторождение Эрденет. Это месторождение нам интересно, в первую очередь, как объект, к которому могут быть приложены одновременно как биотитовый, так и апатитовый геофториметры. Берзиной и др (1987) были изучены составы и температуры образования биотитов и апатитов из гранитоидов Селенгинского комплекса, Рудоносного комплекса и пострудных даек района месторождения Эрденет, Монголия. Согласно биотитовому и апатитовому геофториметрам это месторождение формировалось при концентрациях HF во флюиде, аналогичных флюидам других вышеописанных медно-порфировых месторождений. Интересно, что оценки M_{HF} во флюиде, полученные с помощью апатитового геофториметра, имеют более широкий разброс, чем по биотитовому геофториметру. Это может быть связано, как с погрешностями определения температур образования биотита и апатита, так и с погрешностями использованных геофториметров (Аксюк, 2002).

5.6 Топаз содержащие граниты и риолиты

Исходные данные по температурам формирования и составам слюд из топаз содержащих гранитов и риолитов взяты из работ (Царева и др., 1991; Nash, 1993).

Топазовые риолиты Хонейкомб Хилла (Юта, США) содержат обогащенный железом биотит, в который входит от 2 до 8 масс. % фтора (Nash, 1993). Даны составы биотита из шести горизонтов в пирокластической толще, с витрофировыми бомбами в верхней части толщи, и из шести образцов фельзитов в риолитовом куполе. По оценкам В. Нэш (Nash, 1993) температуры формирования пород были в интервале от 575°C до 605°C. Биотитовый геофториметр показывает, что M_{HF} во флюиде, ассоциирующемся с тефрой и витрофирами, была около 0,1 моль/дм³, т.е. $\log M_{HF} \approx -1$, (рис. 5.3). Для образцов из купола она была выше и составляла от 0,4 до 0,88 моль/дм³ (рис. 5.3, более верхние точки). Возрастание содержания фтора во флюиде купола связывают как с дегидратацией магмы, так и более фторидной обстановкой во вмещающих толщах (Nash, 1993).

Топазовые риолиты Спор-Маунтин (Юта, США) содержат биотиты вместе с первичными расплавленными включениями, которые были изучены Царевой и др. (1991). Слюды отвечают аннит-сидерофиллиту. Содержание фтора в них составляет 2,09 масс. % в обр. И-26 и 4,2 масс. % в обр. И-7. Высокие температуры гомогенизации расплавленных включений (1040-1180°C) были отмечены в образце (И-7) из бериллиевого месторождения Хогсбек. В образце (И-26) из бериллиевого рудопроявления Таурис Пит встречены расплавленные включения с меньшими температурами (700°C). Отмечается также, что в образце И-7 начало плавления слюды наблюдается при 850-930°C, а для образца И-26 ликвидус располагается между 600 и 700°C. Если принять для слюды из обр. И-7 температуру формирования, равной 850°C, а для обр. И-26 – 600°C, то согласно биотитовому геофториметру при этих температурах концентрации HF во флюидах могли составлять $\log M_{HF} = (-0,294)$ и $\log M_{HF} = (-1,299)$, соответственно (рис. 5.3). Эти значения оказываются близкими к характерным для флюида топазовых риолитов Хонейкомб Хилла (Аксюк, 2002).

5.7 Граниты Ta–Nb месторождений Восточного Забайкалья

Танталовые месторождения Орловка и Этыка в Восточном Забайкалье генетически связаны с литий-фтористыми гранитами, которые являются поздними дифференциатами лейкогранитов Хангилайского и Олдандинского массивов мезозойского возраста (Бескин и др., 1994а, 1994б; Zraisky, Aksyuk, et al., 1997; Костицин и др., 2000; Сырицо, 2005). Оба месторождения залегают в куполах небольших массивов литий-фтористых альбит-амазонитовых субщелочных гранитов. Для этих месторождений характерно присутствие в верхней части куполов тонко-полосчатых пластовых тел и даек флюидно-магматической природы и сложенных чередующимися, часто ритмично, слоями аплитовой и пегматоидной текстуры. Развитые в этих районах граниты образуют формационный ряд от биотитовых лейкогранитов до сильно дифференцированных литий-фтористых амазонитовых гранитов, полосчатых аплитов и пегматоидов. Было установлено, что хорошим индикатором магматической дифференциации и рудопродуктивности редкометалльных лейкогранитов является Zr/Hf отношение (масс. %) в валовом составе пород, которое уменьшается в ходе дифференциации гранитов от 25 до 5 (Зарайский, Аксюк и др., 2000; Zraisky, Aksyuk, et al. 1998, 2001).

Zr/Hf отношение и дифференциация гранитоидов Забайкалья. Анализ обширной базы данных, выполненный при активном участии диссертанта, по содержаниям породообразующих, редких, рассеянных и летучих компонентов в гранитоидах Забайкалья, Казахстана, Рудных Гор Германии и Чехии, Центральной Франции и других территорий, показал, что среди различных соотношений, используемых в качестве индикаторов эволюции магматического развития, наиболее продуктивным является Zr/Hf отношение. Оно четко и однозначно меняется с эволюцией гранитоидного магматизма, причем, характер изменений остается близким для столь удаленных регионов как Забайкалье, Казахстан или Западная Европа (Зарайский, Аксюк и др., 2000; Zraisky, Aksyuk, et al. 1998, 2001). Наиболее полный тренд магматической дифференциации

гранитоидов прослеживается в Забайкалье. В рассмотрение были включены мезозойские гранитоиды Забайкальских редкометальных месторождений: Орловка, Этыка, Спокойнинское, Шерлова Гора, Харагул, Утулик, также Брянского, Безымянского и Соктуйского плутонов. Пример изменения Zr/Hf отношения с изменением кремнеземистости пород для редкометальных гранитов показан на рис. 5.4.

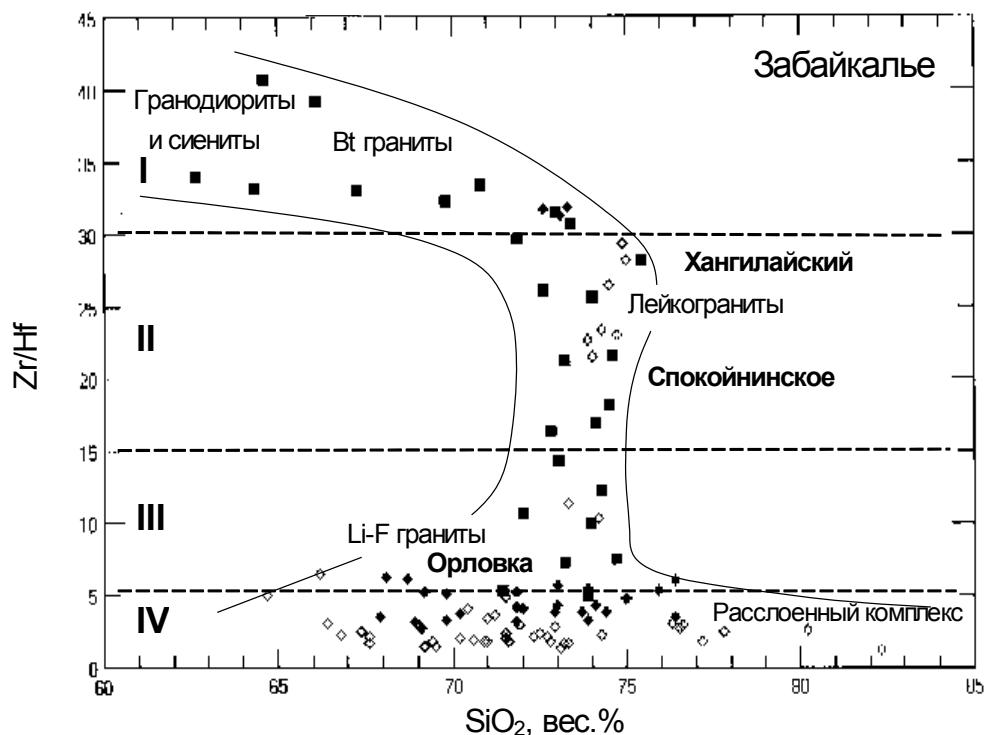


Рис. 5.4 Тренд дифференциации гранитов района Орловского и Спокойнинского месторождений и др. гранитов Восточного Забайкалья (различными значками показаны данные по массивам: Орловка, Этыка, Спокойнинский, Шерлова Гора, Харагул, Утулик, Брянский, Безымянский и Соктуйский)

Из рисунка видно, что наиболее ранние гранодиориты, сиениты и биотитовые граниты характеризуются наиболее высоким Zr/Hf отношением, равным 40-30. Биотитовые лейкограниты Хангилайского массива являются родоначальниками двуслюдяных лейкогранитов Спокойнинского W-Sn месторождения и Li-F гранитов Орловского тантал-ниобиевого месторождения. Они характеризуются Zr/Hf отношением около 30. Двуслюдяные граниты Спокойнинского месторождения имеют Zr/Hf около 20, а граниты Орловки – около 10. Отношения Zr/Hf менее 5 типичны для своеобразных, ритмично-полосчатых пород, валовый состав которых близок к гранитному. Они приурочены к апикальным частям Орловского штока Li-F гранитов. Установлено также, что Zr/Hf отношение и концентрация фтора во флюиде может служить индикатором оруденения. Оказалось, что оруденение приурочено к определенным этапам магматизма, характеризующимся близкими значениями Zr/Hf отношения и концентраций HF для различных регионов. Четко прослеживается также «этажность», т.е. повторение стадий однотипного оруденения (W, Sn, Ta и др.), связанная с эволюцией магматизма и сменой характера рудообразующих флюидов. Однотипная «этажность» отмечена для различных регионов, что указывает на универсальность Zr/Hf отношения как индекса магматической дифференциации и рудной специализации.

В целом, в процессе дифференциации гранитов валовое содержание фтора в них нарастает. С этим связано смещение гранитной котектики при увеличении концентрации фтора в расплаве в сторону обогащения альбитом и обеднения кварцем. Это находит

объяснение в широко известных экспериментах Д. Майннинга (Manning, 1981), где показано, что в гаплогранитной системе (Ab-Or-Qtz) состав расплава смещается с ростом содержания фтора в альбитовый угол. На рис. 5.4 это видно при переходе от лейкогранитов Хангилайского массива ($Zr/Hf=30$) к Li-F гранитам Орловки ($Zr/Hf=5\div 10$)

Связь содержания фтора в магматическом флюиде и Zr/Hf отношения в породах не столь однозначна, как между Zr/Hf отношением и содержанием SiO_2 в породе. Она кажется более выраженной между концентрацией HF во флюиде и Zr/Hf отношением в породах (рис. 5.5). Концентрации HF во флюидах Орловки и Этыки были определены по слюдам с помощью геофториметров.

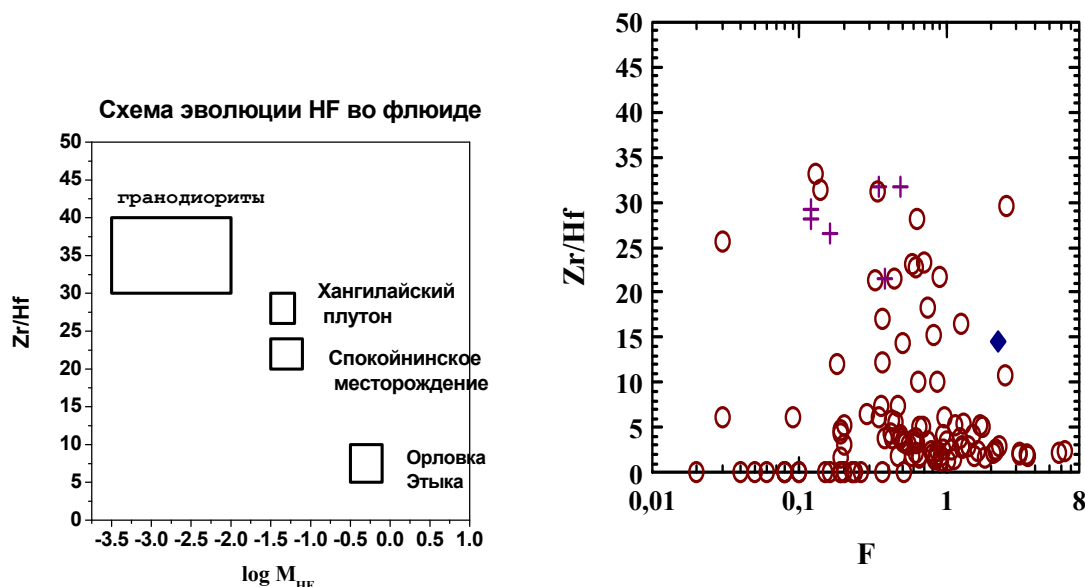


Рис. 5.5 Изменение Zr/Hf отношения, содержания фтора (масс. %) в породе и концентрации HF (моль/дм³) во флюиде в ходе эволюции редкометалльных гранитов района Орловского и Спокойнинского месторождений (Восточное Забайкалье). На правом рисунке приведены данные по различным гранитам Восточного Забайкалья – кружки, кресты – Хангилайские bt граниты, ромб – лампрофировая дайка на Орловском месторождении

Следует отметить, что показанные на рис. 5.5 зависимости могут рассматриваться как предварительные, так как они, к сожалению, опираются на весьма ограниченную базу данных. Слюды Орловки и Этыки по составу относятся к трем группам: биотиты, мусковиты или литиевые мусковиты и слюды циннвальдит-криофиллит-лепидолитовой серии (Залашкова, Сырицо, 1969; Аксюк и др., 1998; Aksyuk et al., 1999). Оценки температур образования биотитов и литиевых слюд в гранитных породах этих месторождений дают интервал 750-620°C. Если принять, что породы формировались при давлении близком к 1 кбар и $a_{H_2O}=1$ (это отвечает геологическим наблюдениям и физико-химическим оценкам условий образования), то следует, что концентрации HF в магматическом флюиде ранних (родоначальных) биотитовых гранитов Хангилайского массива были относительно высокими и составляли около 0,037-0,075 моль/дм³. Они оказались близки к значениям, характерным для акчатауских гранитов. Для рудоносных литий-фтористых амазонит-альбитовых гранитов концентрации HF оказались намного выше, до 0,43 моль/дм³ на Орловке и до 0,73 моль/дм³ на Этыке (рис. 5.6). Возможно, что эти оценки несколько завышены из-за не достаточно точного учета влияния лития в составе слюд на сродство их к фтору.

5.8 Два тренда в поведении фтора в гранитных флюидах

Если кратко резюмировать данные по концентрациям HF в гранитных флюидах, то можно отметить, что исходные концентрации HF во флюидах, связанных с редкометальными лейкогранитами Центрального Казахстана, биотитовыми гранитами Хангилайского массива (Восточное Забайкалье), некоторыми из топазсодержащих гранитов и риолитов Хонейкомб Хилла и Спор-Маунтин (США) оказались близкими к величине $0,06$ моль/дм³. Значения этих концентраций на диаграмме $\log M_{\text{HF}}-T$ выстраиваются в виде высокофторидного тренда, где они остаются почти постоянными в широком интервале температур $500-900^\circ\text{C}$, как это отмечено для гранитов Центрального Казахстана и грейзенового W месторождения Акчатау (рис. 5.1 и 5.2). При понижении температуры до 350°C (Мо месторождение Хендерсон) и разбавлении флюида концентрации HF могли снижаться до $0,01$ моль/дм³.

Для литий-фтористых амазонитовых гранитов Та-Nb месторождений Орловка и Этыка (Восточное Забайкалье), поздних жил (даек) топаз содержащих гранитов месторождения Акчатау, некоторых топаз содержащих риолитов Хонейкомб Хилла (более поздних извержений) и Спор-Маунтина характерны еще более высокие концентрации HF во флюиде, которые определяются в интервале M_{HF} равном $0,4-1,0$ моль/дм³ (рис. 5.6). Возможно, они образуют второй верхний еще более высокофтористый тренд.

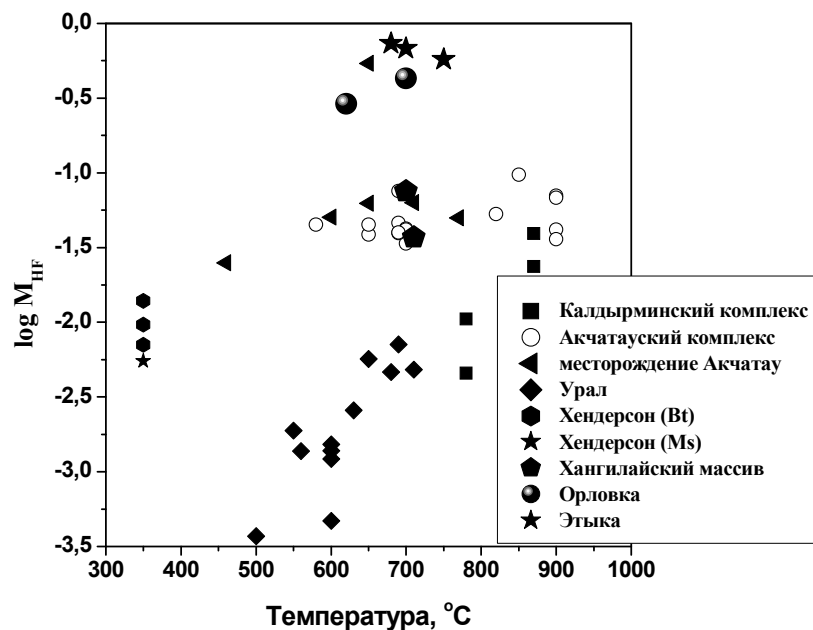


Рис. 5.6 Концентрации HF во флюидах Та-Nb месторождений Орловка и Этыка (Восточное Забайкалье) в сравнении с данными по Казахстанским редкометальным гранитам и некоторым гранитам Урала

Флюиды Санта Риты, Аксуг, Шахтомы и других Cu-Mo-порфировых месторождений образуют низко-фторидный тренд с концентрациями $0,01-0,0001$ моль/дм³ (рис. 5.3). Вдоль этого тренда величина M_{HF} во флюидах снижается с температурой приблизительно на полпорядка при падении температуры от 900°C до 500°C . На этот тренд ложатся также флюиды безрудных гранитных комплексов Казахстана и ряда гранитных массивов Восточно-Уральского поднятия (рис. 5.1 и 5.6). Эти тренды, по-видимому, отражают два типа поведения фтора в гранитных флюидах: 1) инертное (нижний фторидный тренд) и 2) вполне подвижное (верхние фторидные тренды). В первом случае, при инертном поведении фтора, когда система была закрыта по фтору,

равновесная концентрация HF во флюиде уменьшалась по мере снижения температуры и ухода фтора в кристаллизующиеся фторсодержащие минералы (Аксюк, 1999). Этот процесс будет усиливаться также из-за возрастания коэффициента распределения фтора из флюида в минерал при снижении температуры. Во втором случае, флюидно-гранитная система была открыта по фтору в ходе дифференциации гранитов и его концентрация поддерживалась потоком богатого фтором глубинного флюида из магматического резервуара в нижней части коры, где фтор мог накапливаться в процессе магматической дифференциации. Такой процесс должен быть наиболее мощно проявлен при формировании Li-F гранитов и образовании Ta-Nb месторождений типа Орловки и Этыки, где концентрации HF могли достигать до 0,7-1,0 моль/дм³. Столь высокие концентрации могут являться следствием глубокой дифференциации гранитной магмы в глубинном очаге лейкогранитной магмы и необходимым условием для накопления Ta и Nb до промышленных концентраций.

Если сравнить уровни концентраций фтора во флюидах, участвовавших в формировании W-Mo месторождения Акчатау (Центральный Казахстан) и Ta-Nb месторождений Орловка и Этыка (Восточное Забайкалье), то становится совершенно очевидно, что высокие концентрации HF во флюиде (более 0,2-0,3 моль/дм³) являются обязательным условием для формирования пород «слоистого» комплекса и Ta-Nb оруденения. Эти условия наиболее часто складываются в апикальных, обогащенных фторидным флюидом, частях гранитных куполов Орловки и Этыки. Величины этих концентраций должны быть значительно выше, чем, например, это характерно для лейкогранитов вольфрамового месторождения Акчатау, лейкогранитов Хангилайского массива или альбитизированных гранитов Спокойнинского W-Sn месторождения.

Таким образом, примерно на том уровне концентраций HF во флюидах, где редкометальные (W-Mo) граниты типа акчатауских «завершали» свою дифференциацию - рудоносные Ta-Nb граниты и флюиды типа Орловки и Этыки только её «начинали». Прослеживая эволюцию концентрации HF во флюидах, связанных с различными гранитоидными массивами в изученном регионе, видно, что высокий уровень концентраций HF в природных флюидах, связанных с гранитами, может служить дополнительным поисковым признаком для обнаружения месторождений данного типа.

5.9 Фтор-индикатор потенциальной рудоносности гранитов

В процессе дифференциации гранитоидной магмы фтор накапливается вместе с рядом других компонентов, приводя к образованию лейкогранитов, литий-фтористых гранитов, пегматитов. Эволюция магмы и отделяющихся от них флюидов вызывают, в свою очередь, эволюцию метасоматоза и рудогенеза как в самих гранитоидных телах, так и во вмещающих породах. Экспериментальные исследования подтверждают, что большинство редкометальной минерализации в гранитах, пегматитах, грейзенах и гидротермальных жилах формируется при активной роли богатого фтором флюида (Zaraisky, Aksyuk, Korzhinskaya, 1997). Содержания фтора в горных породах могут служить лишь косвенными показателями роли фтора в формировании пород или месторождений, так как они зависят от такой экстенсивной величины как общая масса фторсодержащих минералов. Количество таких минералов (слюды, апатиты, топазы и др.) и их составы определяются многими, в том числе и нередко случайными, факторами. Поэтому использование величин концентраций фтора во флюиде, равновесном с фторсодержащими минералами – твердыми растворами с анионным изоморфизмом является предпочтительным, так как они однозначно связаны с физико-химическими условиями формирования данных минералов. В результате многолетних экспериментальных исследований были установлены количественные соотношения между концентрациями фтора во флюиде, составом фторсодержащих минералов и *P-T*

условиями их образования. Использование уровня концентрации HF в магматическом и гидротермальных флюидах, в качестве экспериментально обоснованного минерального фтор-индикатора потенциальной рудоносности гранитных массивов и зон распространения магматических и гидротермальных флюидов, связанных с ними, является перспективным направлением в получении новых эффективных научно-обоснованных методов поисков месторождений полезных ископаемых (Аксюк, 1999, 2002, 2004).

Общие зависимости между концентрацией фтора в природном флюиде и типом оруденения, связанного с гранитами. Приложение разработанных геофториметров к анализу физико-химических условий образования ряда конкретных геологических объектов показало, что уровень концентрации фтора в природных флюидах, участвовавших в формировании различных месторождений полезных ископаемых, связанных с гранитами является хорошим индикатором потенциальной рудоносности. Уровень концентраций фтора во флюидах, участвовавших в формировании танталовых месторождений типа Орловка и Этыка в Восточном Забайкалье, связанных с литий-фтористыми амазонитовыми гранитами ("апогранитами"), может достигать $m_{HF} = 1-2$ моль/кг H₂O. Для грейзеновых Mo-W месторождений типа Акчатау (Центральный Казахстан) или W-Sn месторождения Спокойнинское (Восточное Забайкалье) характерны магматические флюиды с концентрациями фтора около 0,1-0,2*m* при 790-650°C и грейзенизирующие флюиды с m_{HF} около 0,03-0,05 моль/кг H₂O при температурах 515-390°C. Для отдельных поздних даек топазовых гранитов Акчатау обнаружено, что в равновесных флюидах концентрация фтора должна быть около 1-2*m*. С ними может быть связана танталовая минерализация (табл. 5.1).

Таблица 5.1 Значения концентрации HF в природном флюиде как фтор-индикатор потенциальной рудоносности гранитов

Уровень концентраций HF во флюиде, <i>m</i> (моль/кг H ₂ O)	Температура, °C	Давление, кбар	Тип оруденения	Примечание
0,001-0,005	550-600	1-1,5	1) гранит, безрудный 2) гранит, медно-порфировое	Zr/Hf=30-40
0.03-0.05	400-500	1-1,5	грейзен, Mo-W, W-Sn	
0,1-0,2	650-800	1-1,5	1) гранит, Mo-W, W-Sn 2) гранит – родоначальный для Li-F гранитов	Zr/Hf=20-30
1-2	600-700	1-1,5	Li-F гранит, Ta-Nb	Zr/Hf=5-10

Выявленные уровни концентраций фтора во флюидах и Zr/Hf отношение в гранитах Акчатауского и Хангилайского массивов и месторождений Орловка, Этыка, Спокойнинское хорошо коррелируют между собой. При уменьшении Zr/Hf отношения с 25-30 до 5-10 концентрация фтора во флюиде увеличивается с 0,1-0,2 до 1-2*m*.

Установлено также, что флюиды, связанные с медно-порфировыми месторождениями, где роль хлора во флюидах была преобладающей, и с формированием безрудных гранитных массивов, характеризуются значительно меньшими концентрациями фтора. Эти концентрации образуют отдельный низко-фторидный тренд в координатах $\log m_{HF} - T$, вдоль которого концентрация значительно снижается с падением температуры. При 500-600°C она составляет около 0,001-0.005*m*. Столь значительная разница в уровнях концентрациях фтора во флюидах гранитов и связанных с ними месторождений различного типа позволяет использовать величину концентрации фтора во флюиде как F-индикатор потенциальной рудоносности.

Потенциальная рудоносность гранитов может быть оценена по температурам их формирования и концентрациям HF в природном флюиде, определяемых с помощью предложенных геофториметров, и руководствуясь таблицей 5.1. Для грубой оценки концентраций фтора в древних природных флюидах, связанных с гранитоидами, с помощью минеральных геофториметров и, следовательно, потенциальной рудоносности гранитов, могут быть использованы составы реальных минералов и ориентировочные температуры формирования в диапазоне 600-700°C.

Глава 6

СКАРНЫ

Скарны и скарновые месторождения образуются на контакте карбонатных пород с массивами гранитоидов или вблизи этих контактов. Существенно водный или водно-углекислотный флюид является неперменным участником скарнообразования. Скарны образуются как в магматическую, так и постмагматическую стадию (Жариков, 1968; Жариков и др. 1986; Аксюк, Жариков, 1989; Аксюк, 1991a, 1991б; Aksyuk, 1991; Einaudi et al., 1981). Для скарнов магматической стадии характерно сопутствующее оруденение четырех типов: флогопитовое, магнетитовое, боратовое и сульфидное. Различные типы скарновых месторождений связаны с гранитоидами различных тектоно-магматических типов. Так W-Mo-Cu месторождения, формирующиеся в окислительной обстановке, связывают с I-типом гранитов, W-Sn-F(Be) месторождения образуются в восстановительной обстановке и связаны с гранитами А-типа (Kwak and White, 1982). По роли фтора некоторые исследователи подразделяют магнезиальные и известковые скарны на различные подтипы (Kwak, 1994). В скарновых парагенезисах фтор концентрируется наиболее часто в слюдах, апатите, амфиболах, минералах гумитовой группы, и других минералах-твердых растворах с гидроксил-фтор изоморфизмом, а также во флюорите и селлаите (Коржинский, 1981; Burt, 1972; Rice, 1980; Walther, 1983; Zhu and Sverensky, 1992). Полный ряд составов от гидроксил- до фтор-флогопита описан в магнезиальных скарнах и связанных с ними мраморах и на флогопитовых месторождениях (Граменицкий, 1970; Лицарев, 1980; Petersen et al., 1982).

6.1 Мрамора и флогопитовые месторождения

Оценки концентраций HF во флюидах, принимавших участие в формировании мраморов из метаморфических толщ и флогопитовых месторождений Алданского щита (Арабиловское, Элькон, Эмельжак, Федоровское и Каталлах), Прибайкалья (Слюдянка), Юго-восточного Памира, Адирондака (США) и Карро де Диабло (Центральная Испания), были получены с помощью флогопитового геофториметра (Aksyuk, 2000; Aksyuk and Zhukovskaya, 1994). Они показали, что эти концентрации при температурах 550-650°C были в интервале 0,009-0,014 моль/дм³ (рис. 6.1). Причем, изменения концентраций HF во флюиде, равновесном с мало железистыми скарновыми флогопитами, играли бóльшую роль, чем вариации фтористости и железистости флогопитов. Следовательно, эффект Fe-F обратной корреляции ("avoidence") был мал в отличие от наблюдавшегося в более богатых железом биотитах (Gunow et al., 1980; Перчук, Аранович, 1984).

Приложение наших экспериментальных данных по реакциям корунд-селлаит-шпинель, которая характерна для богатых фтором магнезиальных скарнов типа Вознесенских (Приморье) и кварц-флюорит-волластонит, которая чаще характерна для известковых скарнов, подтверждают данные слюдяных геофториметров. В частности, они показывают, что концентрация HF в скарновом флюиде может достигать при 600°C значений 0,01 моль/дм³ для корунд-селлаитового парагенезиса (Aksyuk, 2000; Аксюк, 2004).

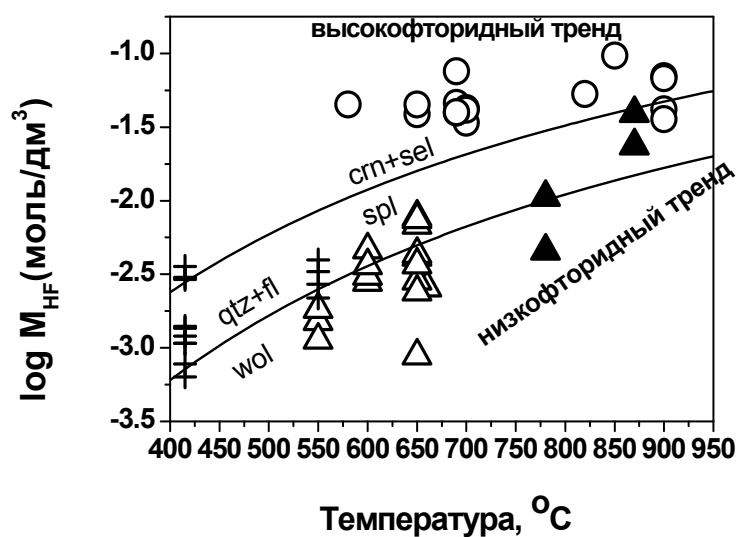


Рис 6.1 Концентрации HF (M , мол/дм³) в скарновом флюиде:

M_{HF} во флюидах, связанных 1) с высоко-фтористым (открытые кружки) и 2) низко-фтористым (черные треугольники) гранитоидными трендами; M_{HF} во флюидах, связанных с образованием: 3) флогопитовых скарнов и мраморов (открытые треугольники), 4) скарнов Кантунг-Е-зоны и Оупен Пит (кресты)

6.2 Скарны Кантунг–Е-зоны и Оупен Пит (Канада)

Оценки концентраций HF, полученные с помощью биотитового геофториметра для растворов шеелитового скарнового месторождения Кантунг Е-зона (Канада), дали значения в скарновых флюидах в интервале 0,001-0,005 моль/дм³ (рис. 6.1).

Согласно (Khin Zaw and Clark, 1978) шеелит кристаллизовался вместе с биотитом при 415°C, давлении 1 кбар и f_{O_2} вблизи кварц-фаялит-магнетитового буфера. Месторождение Оупен Пит сформировалось при температурах 450-550°C (Bowmen, 1985; Van Middelaar and Keith, 1990).

6.3 Скарны Ауэрбахского месторождения (Урал)

Для определения концентраций HF во флюидах скарнов железорудного Ауэрбахского месторождения был использован апатитовый геофториметр (рис. 6.2). Составы апатита и значения температур были взяты из работы (Коржинский, 1981).

Полученные значения M_{HF} во флюидах этого месторождения оказались относительно низкими (Аксюк, 2005). Они находятся в широком диапазоне значений от $2,51 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ при 800°C до $3,16 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ при 430°C.

Для Ауэрбахского месторождения тренд $\log M_{HF} - T$ (рис. 6.2 – звездочки) показывает изменение значений концентраций фтора во флюиде от габбро-диорита до внешних скарновых зон. Он оказался близок к значениям, полученным для относительно бедных фтором флюидов уральских гранитов (рис. 5.1).

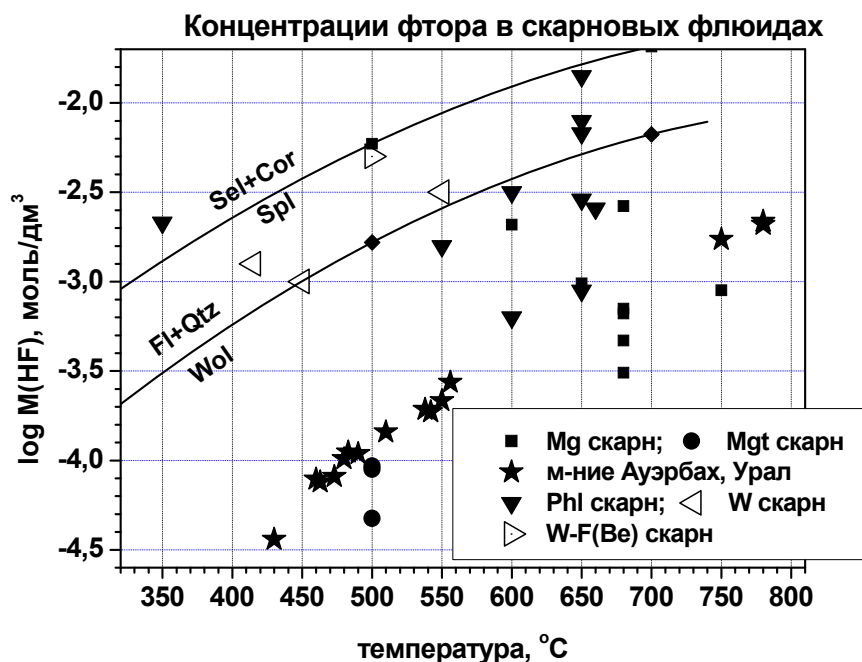


Рис. 6.2 Приложение апатитового геофториметра к скарновым ассоциациям (Fe-месторождение Ауэрбах – звездочки)

6.5 Фтор и окислительно-восстановительная обстановка в скарнах

Известно, что фтор является очень сильным окислителем. Различные типы скарновых месторождений связаны с различными составами магм и тектонических обстановок (Zharikov, 1970; Einaudi et al., 1981; Meinert, 1995; Lentz, 1998). Например, вольфрамовые месторождения образуют два основных типа: W-Mo-Cu тип с "окисленными" скарнами связаны с гранитоидами I-типа, в то время как W-Sn-F(Be) тип встречается в "восстановленных" скарнах, связанных с гранитоидами A-типа (Kwak and White, 1982). Роль фтора в скарнообразовании подчеркивается выделением нескольких подтипов магнезиальных и известковых скарнов с низкими и повышенными содержаниями фтора (Kwak, 1994). Степень преимущественного метал-лигандного комплексообразования при распределении раствор-расплав часто привлекают для объяснения пневматолитового переноса рудных компонентов и рудообразования в скарнах. Известно, что коэффициент распределения ($K_D = C_{\text{fluid}}/C_{\text{melt}}$) урана и тория возрастает с ростом концентрации HF, в то время как она не оказывает заметного влияния на K_D меди и олова (Kerpler and Wyllie, 1991). Фтор играет важную роль в Mo, W, Be, Ta, и Nb-содержащих флюидах, связанных с магмами Li-F гранитов.

Отличие температур кипения галогенидов может быть использовано как индикатор относительной летучести фторидов и хлоридов ряда металлов, которые встречаются в скарнах. Согласно обзору (Морачевский, Сладков, 1996), температуры кипения U^{6+} , W^{6+} , W^{5+} , Mo^{6+} , Nb^{5+} , и Ta^{5+} фторидов ниже, чем у хлоридов (рис. 6.3). Это позволяет предположить, что эти металлы в высокой валентности имеют более высокую подвижность в форме фторидов. Противоположная картина типична для U^{4+} , Mo^{4+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} и Bi^{3+} (Aksyuk, 2000). Такое простое сравнение подтверждает предположение о возможности переноса U, W, и Mo в форме фторидных или гидроксофторидных комплексов, если металлы имеют высокую валентность, хотя фугитивность кислорода (f_{O_2}) могла оставаться относительно низкой из-за высокой активности F в гидротермальном флюиде.

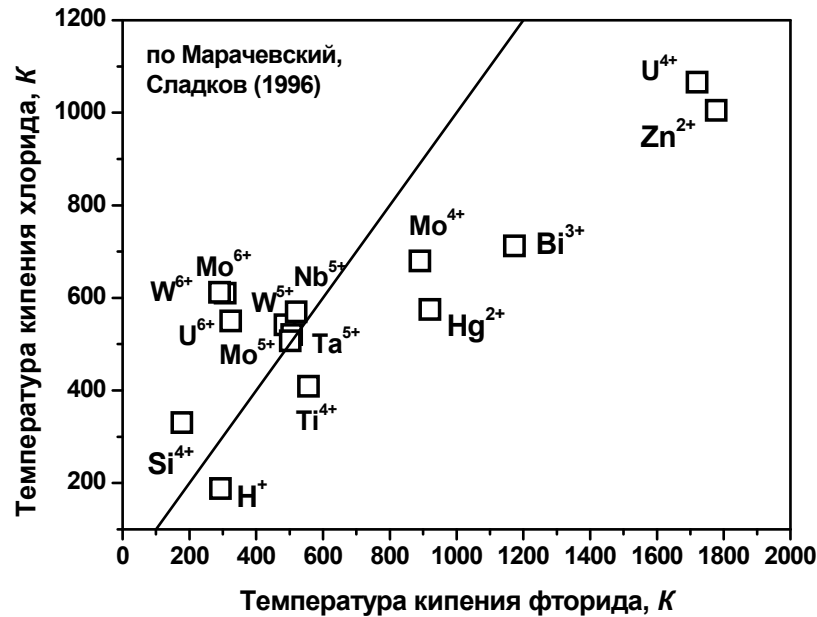


Рис. 6.3 Валентность некоторых рудных компонентов и их относительное сродство к фтору и хлору

Keppler and Wyllie (1991) указывали на существование нескольких комплексов W и Mo, и что окисленность U во флюиде выше, чем в расплаве. Эти F и(или) OH-F комплексы обычно связаны с определенными типами U, W, Mo и др. минерализации. Частая ассоциация Sn- и F-содержащих минералов в природных парагенезисах может также указывать на Sn-F комплексообразование в гидротермальных флюидах, хотя пневматолитовый транспорт Sn хлоридными комплексами кажется более вероятным (Stemprok, 1982; Keppler and Wyllie, 1991).

6.6 Некоторые выводы по скарнам

По полученным оценкам скарновые флюиды большинства проанализированных нами природных объектов по поведению фтора оказываются ближе к нижнему фторидному тренду, характерному для безрудных гранитоидов или гранитоидов с медно-порфировой минерализацией (Аксюк, 1999; Аксук, 2000; Аксук, 2002, 2004, 2005). На редкометальных месторождениях, типичных, например, для Вознесенского рудного узла (Приморье), эти концентрации фтора в исходном флюиде могут быть существенно выше тех, при участии которых начинается метасоматическое замещение карбонатных пород и образование скарнов. При скарновом замещении доломита в Вознесенском районе формируются селлаит (MgF_2) и кальцит. При этом происходит повышение активности кальция во флюиде, что будет приводить к связыванию фтора с кальцием или магнием во фторидные комплексы или к осаждению флюорита и селлаита, что не редкость на редкометальных магнезиально-скарновых месторождениях. Понижение активности (концентрации) фтора в скарнирующем флюиде, наблюдается и в экспериментах по моделированию скарновой зональности (Аксук и др. 1999). При этом может идти также разрушение фторидных комплексов рудных компонентов и осаждение руд в скарновых зонах. Локальными рН-Eh условиями можно объяснить наблюдаемую в экспериментах приуроченность осаждения рудных минералов к определенным зонам или границам зон скарновых метасоматических колонок.

ОЦЕНКИ КОНЦЕНТРАЦИЙ КРЕМНЕЗЕМА ВО ФЛЮИДАХ НА НЕКОТОРЫХ КОНКРЕТНЫХ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

7.1 Концентрации фтора и кремнезема во флюидах месторождения Акчатау

Концентрации растворенного SiO_2 во флюидах, связанных с Акчатаускими гранитами, оказались равными 0,23-0,26 моль/кг H_2O (Аксюк и др., 2005; Aksyuk, Konyshev, 2006). Оценки получены из экспериментальных данных по растворимости кварца во фторидных растворах для концентраций HF во флюиде согласно геофториметрам (рис. 5.2, рис. 7.1). Несколько более высокие концентрации фтора и кремнезема для флюида гранитов II фазы, видимо, получились не случайно, так как многими исследователями (Г.Н. Щерба, С.М. Бескин, Н.Г. Бузкова) отмечалась особая роль гранитов II фазы и их более высокая флюидонасыщенность.

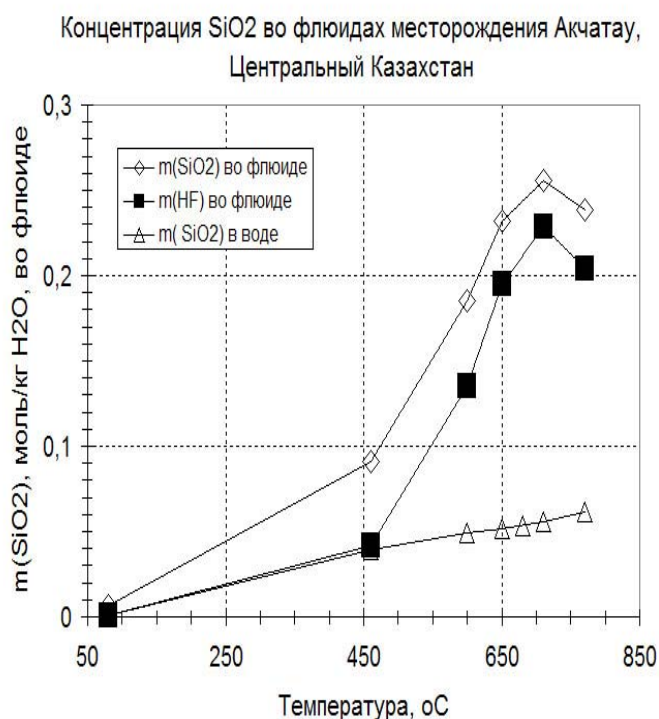


Рис. 7.1 Концентрации SiO_2 в природном флюиде Акчатауского месторождения

Снижение равновесных концентраций фтора и кремнезема на грейзеновой и гидротермальных стадиях обусловлены как снижением температуры, так и, главным образом, разбавлением магматических флюидов метеорными водами. Для грейзенового флюида это разбавление было почти трехкратным. К осаждению кремнезема из фторсодержащего флюида приводит как снижение температуры, так и разбавление флюида. Для грейзенов месторождения Акчатау выполнен расчет привноса-выноса компонентов с учетом изменения объемного веса породы и при предположении о постоянстве объема при замещении (Гофман, Малахов, 1968; Зарайский и др., 1994).

Оказалось, что в целом при грейзенизации привнос преобладает над выносом. Только во внешней зоне грейзенизированного гранита, где изменения общего химического состава незначительные, вынос не компенсируется привносом. Во всех грейзеновых зонах последовательно увеличивается содержание SiO_2 . Интенсивность окварцевания и абсолютное количество привнесенного кремнезема увеличивается с

глубиной. На средних и верхних горизонтах кремнезем выносится из зоны грейзенизированного гранита в количестве 49-56 кг/м³. Во внутренних грейзеновых зонах он накапливается до 440 кг/м³. Из полученных значений концентраций кремнезема в грейзеновом флюиде Акчатау можно видеть, что в изотермических условиях на грейзеновой стадии, чтобы (как на средних и верхних горизонтах) вынести 49-56 кг кремнезема из 1,0 м³ породы, необходимо, чтобы, как минимум, около 1,2-1,4 т фторсодержащего флюида были профильтрованы через 1,0 м³ породы. Чтобы отложить 440 кг SiO₂ во внутренних грейзеновых зонах, необходимо профильтровать не менее 143,5 т воды.

7.2 Концентрации SiO₂ во флюидах Орловского Ta-Nb месторождения (Восточное Забайкалье)

Орловское месторождение генетически связано с небольшим штоком Li-F гранитов, внедрившегося в прикровельную часть Хангилайского массива редкометалльных гранитов на глубине около 6-8 км, т.е. при давлении около 100 МПа (1 кбар), и при температурах 750-620°C (Zaraisky et al., 1997; Аксюк, 2002). Согласно геофториметрам, концентрации фтора во флюидах, связанных с Хангилайскими биотитовыми гранитами, составляли около 0,2 моль/кг H₂O. Для флюидов Орловских Li-F гранитов они оказались около 1,0 моль/кг H₂O (Аксюк, 2002). Известные величины температур, давлений и концентраций фтора во флюиде позволяют оценить концентрации растворенного кремнезема в них. Такие оценки сделаны с помощью уравнений, описывающих экспериментальные данные по растворимости кварца во фторидных растворах при различных *P-T* условиях, для флюидов гранитов, связанных с формированием Орловского месторождения (Аксюк, Жуковская, 1994; Аксюк, Коньшев, 2004, 2006; Коньшев, Аксюк, 2005, 2006; Аксюк и др., 2006). Результаты расчетов показаны на рис. 7.2.

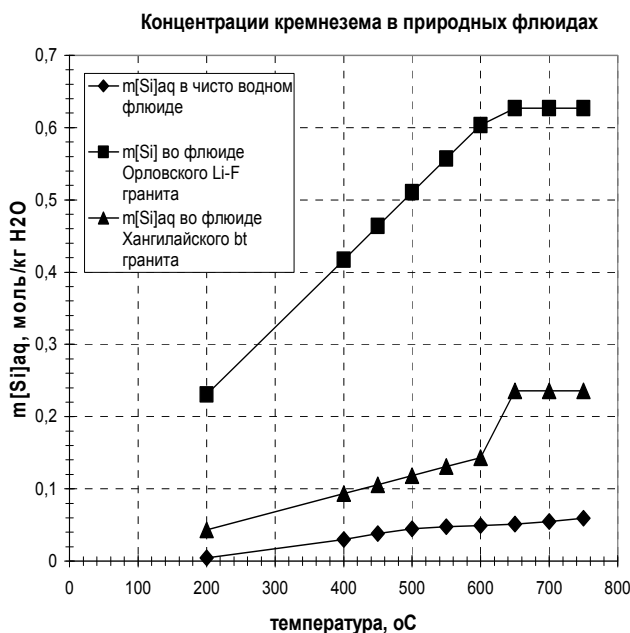


Рис. 7.2 Расчётные концентрации кремнезема во флюидах района Орловского Ta-Nb месторождения

Растворимость кремнезема в воде дана согласно известному уравнению (Manning, 1994). Расчеты концентраций кремнезема в древних природных флюидах района Орловки сделаны в предположении, что для 750-650°C и 1 кбар концентрация кремнезема определялась, согласно уравнению: $\log m_{\text{SiO}_2} = 0,6083 \cdot \log m_{\text{HF}} - 0,2027 (\pm 0,098)$ и, главным образом, концентрацией фтора во флюиде (Аксюк, Жуковская, 1998). Далее при

постоянных концентрациях фтора во флюиде (значения приведены выше), снижение температуры ведет к уменьшению растворимости кварца согласно уравнениям 7.1-7.6, (Коньшев, Аксюк, 2005), которые описывают растворимость кварца во фторидных растворах при 200-400°C и 0,5-1,5 кбар:

$$m [\text{Si}]_{\text{sol}} = P1 + P2 * m_{\text{HF}} + P3 * (m_{\text{HF}})^2 + P4 * (m_{\text{HF}})^3 + P5 * (m_{\text{HF}})^4 \quad (7.1), \text{ где}$$

$$P1 = (-0,00023 * T^{\circ}\text{C} + 0,0593) * p^2 + (0,000643 * T^{\circ}\text{C} - 0,152) * p + (-0,00023 * T^{\circ}\text{C} + 0,0608) \quad (7.2),$$

$$P2 = (0,006176 * T^{\circ}\text{C} - 1,464) * p^2 + (-0,0141 * T^{\circ}\text{C} + 3,3404) * p + (0,008123 * T^{\circ}\text{C} - 1,7328) \quad (7.3),$$

$$P3 = (-0,01802 * T^{\circ}\text{C} + 4,6406) * p^2 + (0,039391 * T^{\circ}\text{C} - 9,907) * p + (-0,02062 * T^{\circ}\text{C} + 5,1605) \quad (7.4),$$

$$P4 = (0,015556 * T^{\circ}\text{C} - 4,2156) * p^2 + (-0,03249 * T^{\circ}\text{C} + 8,4071) * p + (0,016718 * T^{\circ}\text{C} - 4,1679) \quad (7.5),$$

$$P5 = (-0,00406 * T^{\circ}\text{C} + 1,1328) * p^2 + (0,008206 * T^{\circ}\text{C} - 2,1565) * p + (-0,00413 * T^{\circ}\text{C} + 1,0382) \quad (7.6),$$

где p – давление в килобарах. Согласно выполненным расчетам возможные концентрации кремнезема в магматических флюидах редкометалльных (Ta-Nb) месторождений типа Орловки могли достигать величин порядка 40 г/кг H_2O .

Глава 8

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ФТОРА ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД И СОРБЦИИ ЕГО ПОЧВАМИ ИЗ РАЙОНА ОРЛОВСКОГО Ta-Nb МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Взаимодействие вода-порода является сложным объектом для экспериментальных исследований (Аксюк, Зарайский, 1994; Aksyuk et al., 1994; Aksyuk and Zaraisky, 1995; Aksyuk et al., 2000; Аксюк и др., 2000, 2001; Aksyuk et al., 2001). Поведение фтора в этой системе и в окружающей среде интересно не только с геохимической точки зрения, но и в связи с экологическими проблемами. Экспериментальные исследования этой проблемы являются актуальной задачей, так как по деструктивному действию на живое вещество F стоит на втором месте после Hg, и поведение его остается плохо изученным в количественном отношении. В питьевой воде физиологически безопасная концентрация фтора находится в узком интервале $M_F = 0,6-1,5$ мг/л, т.е. $\log M_F = (-4.102) \div (-4.5)$.

Фтор – широко распространенный элемент в природе. Кларк фтора в почвах обычно оценивается в 200-350 ppm (г/т), а для черноземных почв – 450-1194 ppm. Содержание фтора в почвах тесно связано с содержанием его в окружающих горных породах, где оно меняется с составом и чаще всего находится в интервале 100-2000 ppm. В грунтовых водах содержание фтора по С.Р. Крайневу изменяется в интервале от 0,0 мол/дм³ до 0,5 мол/дм³. Для фтороносных провинций Забайкалья, в том числе в районе Орловки, оно находится обычно в диапазоне 0,7-1 мг/л.

8.1 Выщелачивание фтора из горных пород

Один из путей попадания фтора в грунтовые и подземные питьевые воды – это выщелачивание его из горных пород. Несмотря на важность, процесс выщелачивания фтора из пород остается очень мало изученным и практически не охарактеризованным с количественной стороны. Экспериментальное изучение выщелачивания фтора водой из горных пород выполнено нами на порошковых пробах, приготовленных из образцов пород, собранных в районе Орловского танталового месторождения в Восточном Забайкалье (Аксюк и др., 2002; Aksyuk et al., 2002). Выщелачивание фтора водой проведено из различных, наиболее распространенных типов магматогенных горных пород, развитых в районе Орловского месторождения и имеющих различное содержание фтора (табл. 8.1).

Таблица 8.1 Характеристика образцов горных пород, использованных в опытах

Образец	Порода	S, м ² /г	F, мас. %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	FeO
З-8	лампрофир	1,7	0,038	55,34	14,98	3,24	0,74	7,12
А-24/01	Вт гранит	0,8	0,086	75,36	12,75	3,58	4,71	1,38
З-20/95	Ms-Вт гранит	1,41	0,11	73,92	16,22	8,52	0,33	0,19
Ш-44	альбитизированный гранит	0,84	0,26	77,97	11,97	3,67	4,57	0,57
А-2	пегматоид	1,0	0,51	71,76	16,30	6,25	3,78	0,38
З-316	Qtz-Be-Lep грейзен	1,59	0,56	85,41	7,38	0,89	2,74	1,59
А-81	"полосатик"	0,59	0,79	74,84	13,73	3,22	5,94	1,10
А-77	альбитизированный гранит с Fl	0,92	1,00	72,83	16,22	5,56	3,10	0,337
А-93	Ab-Lep гранит	0,64	1,167	74,65	13,91	5,00	2,13	2,74
А-39	Amz гранит	0,51	1,433	75,08	15,43	4,87	3,11	0,29
Ш-18	"полосатик"	2,22	2,08	74,10	14,9	3,46	3,56	2,02

Методика опытов. Опыты проведены в комнатных условиях, при исходном соотношении вода-порода 5:1. Использовалась тридистиллированная вода, открытая для атмосферы с рН около 6,2. Исходная удельная поверхность порошковых проб была в интервале 0,64-2,22 м²/г. Длительность различных серий опытов составляла 1, 3, 7 и 32 суток. Концентрация фтора после опыта определялась в аликвоте раствора с использованием измерительного комплекса "Экотест-120/АТС"- компьютер. Концентрация фтора определялась с помощью фторселективного электрода по стандартной методике с использованием ТИСАБ и калибровочных растворов в каждой серии опытов. Основными экспериментальными характеристиками выщелачиваемости фтора из пород являются: 1) концентрация F в воде после опыта (M_{HF} , моль/дм³) и 2) скорость выщелачивания фтора с единицы поверхности породы в единицу времени (V , г/м²сут). Изменения этих характеристик относительно типа породы, исходной концентрации F в породе и длительности опытов представляют наибольший интерес вместе с данными по изменению кислотности (рН) раствора.

Изменение рН. Эксперименты показывают, что при взаимодействии с породой рН раствора в ходе опыта увеличивается для большинства пород от 6,2 до 7-7,5 после 1 и 3 суток и - до 8-8,5 после 7 и 32 суток (рис. 8.1).

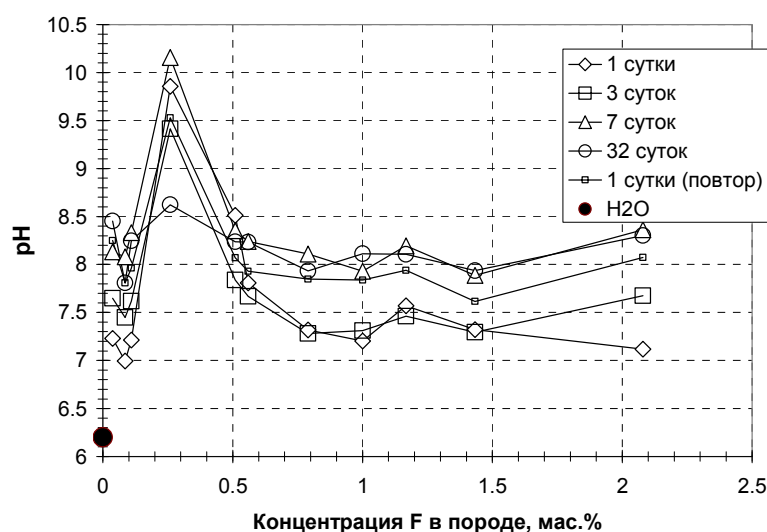


Рис. 8.1 Изменение рН воды после взаимодействия с порошками пород

Выраженной зависимости конечных значений рН раствора от содержания фтора в породе не отмечается. Высокие величины рН по образцу Ш-44 (F=0,26 %) относятся к альбитизированному граниту, в котором, видимо, были легко выщелачиваемые (растворимые) щелочные элементы, возможно включения. В более длительных опытах (32 суток) значения рН устанавливались на уровне 8-8,5, характерном для большинства гранитных пород. Эти значения рН близки к расчетным величинам, полученным Б.Н. Рыженко для системы гранит-вода (Рыженко и др., 1997; Крайнов и др., 2004). По выщелачиванию фтора этот образец не выделялся из ряда гранитов (рис. 8.3).

При непрерывной записи значений рН раствора в ходе опытов с отдельными образцами установлено, что рН меняется более чем на единицу уже в течение первой минуты взаимодействия породы с водой и перестройки равновесия рН-электрода с раствором.

Изменение концентрации фтора в воде. Фтор легко выщелачивается водой из порошков горных пород при комнатных условиях. На отдельных образцах хангилайского биотитового гранита (А-24/96) и орловского литий-фтористого гранита (А-93/06) был изучен процесс выщелачивания фтора из породы в первые минуты взаимодействия породы с водой. Было установлено (рис. 8.2), что значения M_F меняются на 1,5-3 порядка в течение первой минуты взаимодействия породы с водой, аналогично, как и при измерении рН. Фактически это происходило во время перестройки равновесия F-электрода с водой сразу же после введение в воду порошка породы и перехода фтора из породы в раствор.

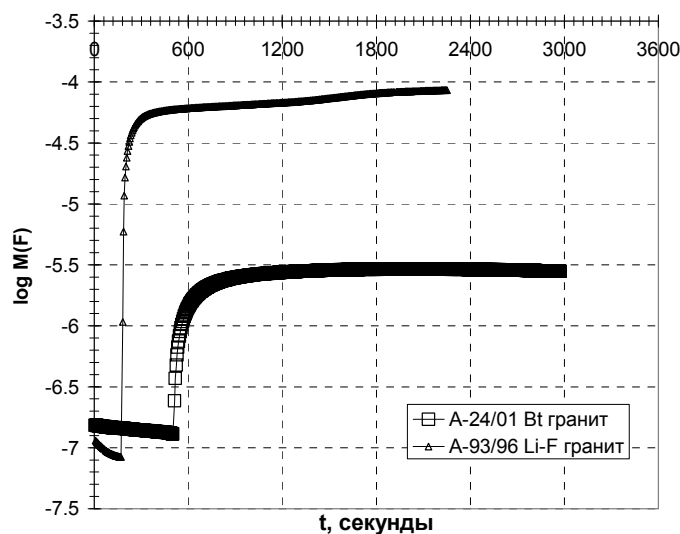


Рис. 8.2 Характер изменения концентрации фтора в дистиллированной воде во времени после добавления в неё порошка породы

Концентрации фтора в выщелоченном растворе зависят как от концентрации фтора в породе, так и продолжительности опыта. Полученные данные показывают (рис. 8.3), что среди изученных пород Орловки лампрофиры, имеющие в своем составе самое низкое содержание фтора (0,026 масс. %), характеризуются как наименьшими скоростями выщелачивания фтора, так и самыми малыми концентрациями HF в растворе после опытов. Для них величина M_{HF} после 32 суток оказалась близкой к $10^{-5,2}$. Биотитовые и двуслюдяные граниты характеризуются более высокими концентрациями: через 32 суток в растворе величина $\log M_{HF}$ близка к (-4). Для пород Орловского штока (альбит-амазонитовые и альбит-Li-слюдистые граниты), а также жил пегматоидов, концентрации HF после 32 суток оказались близкими. Величина $\log M_{HF}$ была в диапазоне (-3,51÷-3,16), т.е. концентрация фтора в воде составляла от 5,9 до 13,1 мг/л). Напомним, что в питьевой

воде физиологически безопасной считается концентрация фтора в узком интервале 0,6-1,5 мг/л.

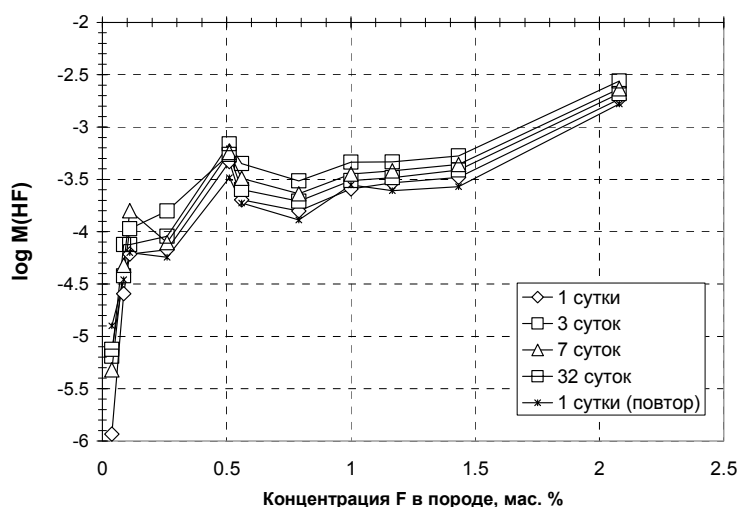


Рис. 8.3 Изменение концентрации фтора (M , моль/дм³) в воде после взаимодействия ее с порошками пород в зависимости от содержания фтора в породе

На рис. 8.4 приведены данные по концентрациям фтора в растворах в опытах различной длительности с различными образцами пород.

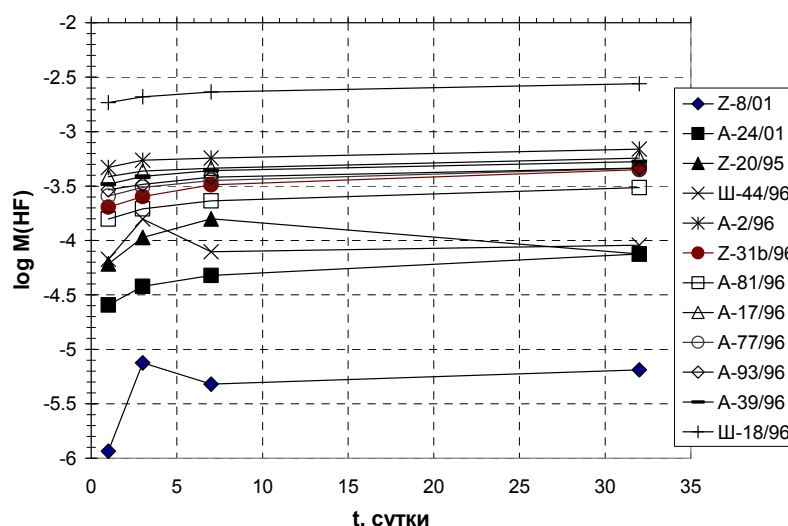


Рис. 8.4 Изменение концентрации фтора в воде после взаимодействия ее с порошками пород в зависимости от длительности опытов

Один из образцов (Ш-18/96) ритмично-полосчатых пород, имевший наибольшее содержание фтора в своем составе (2,08 масс. %), показал концентрацию почти на порядок выше ($\log M_{HF} = -2,56$). В целом, для всей совокупности пород, наблюдается тенденция к росту величины $\log M_{HF}$ с увеличением содержания фтора в породе. Причем, по сравнению с вариациями этой величины в опытах с одним и тем же образцом, но различной длительности, этот рост более выразителен. Это объясняется тем, что выщелачивание основной массы фтора и рост концентрации его в воде наблюдаются уже через 1 сутки. При этом наибольшие изменения M_{HF} отмечались также для наиболее богатых фтором «полосатиков» (Ш-18). До 7 суток концентрация HF в воде продолжала слабо расти для большинства образцов, и далее - до 32 суток изменяется незначительно. Наблюдаемые в отдельных опытах снижения концентраций, относительно более коротких опытов, по-видимому, связаны с неравномерностью кинетики выщелачивания фтора в различных сериях опытов.

Средняя скорость выщелачивания фтора из пород не обнаруживает явной зависимости от содержания фтора в породе (рис. 8.5).

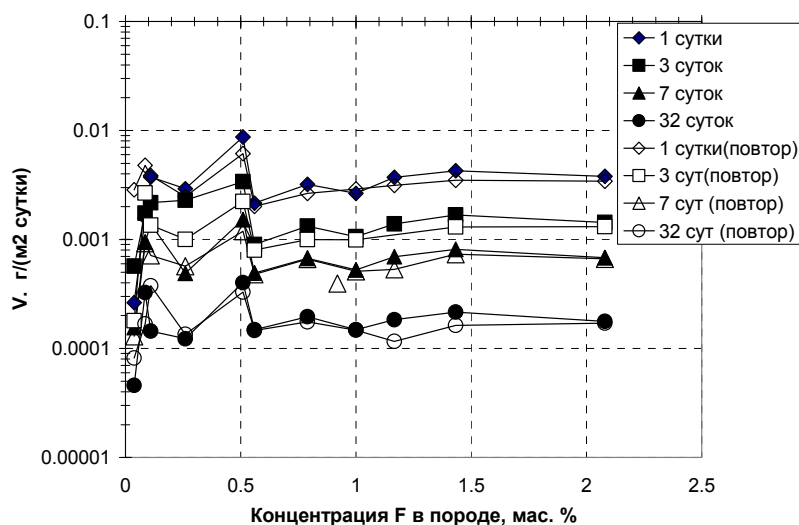


Рис. 8.5 Скорость выщелачивания фтора водой из порошков пород в зависимости от содержания фтора в породе и длительности опытов

Скорость заметно ниже только для лампрофира. Она наиболее высока в первые сутки, для отдельных образцов (А-2, пегматоид) она достигала почти 0,01 г/м²сут. Для большинства пород скорость оставалась в интервале 0,02-0,04 г/м²сут, и была значительно ниже (около 0,0002 г/м²сут) для лампрофира. Для всех пород экспериментальное значение средней скорости выщелачивания падает более чем на порядок за 32 суток. Рассчитанная дифференциальная скорость, т.е. скорость выщелачивания на каждом последующем этапе, когда количество выщелоченного фтора, определенного для данного образца в более коротком опыте, исключается из расчета, за это же время падает почти на 2 порядка. В отдельных опытах скорость имела отрицательную величину, что, имело скорее кинетические причины и обусловлено несколько различающейся кинетикой выщелачивания в разных сериях опытов.

Экстраполяция экспериментальных скоростей выщелачивания на бесконечное время позволяет оценить их величину, наиболее соответствующую геологическим масштабам времени. Она оказалась наименьшей, равной около 0,00002 г/м²сут, для лампрофира. Максимальные значения были на порядок выше. Они составили около 0,0002 г/м²сут и были характерны для биотитовых и двуслюдяных гранитов Хангилайского массива. Для большинства пород Орловки расчетная скорость выщелачивания была в два раза ниже, т.е. около 0,0001 г/м²сут.

Взаимосвязь $\log V$ и $\log M_{HF}$ при выщелачивании F водой из пород и «кажущийся порядок» реакции выщелачивания. Между экспериментальными значениями величин $\log V$ и $\log M$ для каждого из образцов горных пород устанавливается четкая линейная взаимосвязь (рис. 8.6). Эти зависимости имеют один вид для всех образцов, например:

$$\log V = -0,5154 * \log M_{HF} - 10,0067 \quad (R^2=0,9939) \quad (8.1),$$

для лампрофира (обр. Z-8) с наименьшим содержанием фтора в изученной серии пород и

$$\log V = -7,6684 * \log M_{HF} - 25,069 \quad (R^2=0,9993) \quad (8.2)$$

для "полосатика" (обр. Ш-18) с наибольшим содержанием фтора в изученной серии пород.

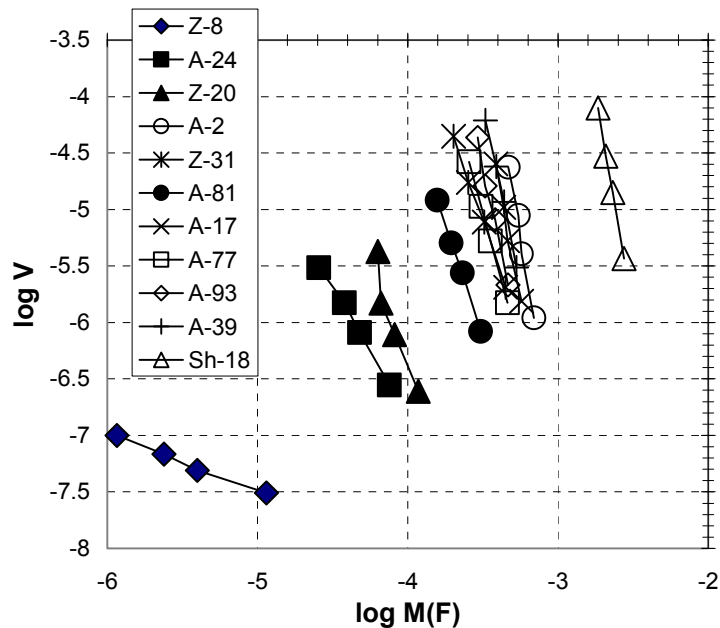


Рис. 8.6 Экспериментальные соотношения между скоростями выщелачивания фтора водой из горных пород (V , г/(м²сутки)) и концентрациями выщелоченного водой фтора в растворе (M , моль/л)

Из этих зависимостей (уравнения 8.1; 8.2 и рисунок 8.6) видно, что $V=k \cdot M^n$, т.е. суммарный "кажущийся порядок" реакции выщелачивания "n" и константа скорости "k" при выщелачивании фтора остаются практически одинаковыми для каждого из образцов на протяжении 32 суток. "Порядок" реакции изменяется от 0,5 для лампрофира до более 7 у "полосатика". Для биотитовых гранитов – около 2, для двуслюдяных гранитов – около 4. Величины "порядка" реакций и констант скоростей явно зависят от содержания F в породе. Но они заметно зависят и от каких-то других факторов. Влияние последних пока не удалось описать количественно.

Основной экологический вывод из экспериментов по выщелачиванию фтора из горных пород состоит в том, что вода уже при комнатных условиях выщелачивает фтор из порошков гранитоидных пород Орловского штока в концентрациях, которые в несколько раз (от 5 до 35 раз) выше, чем допустимые для питьевой воды. Следовательно, такие воды могут быть экологически опасным фактором для человека, если они будут регулярно попадать без разбавления в питьевую воду.

8.2 Экспериментальное изучение сорбции фтора почвами района Орловского танталового месторождения

Экспериментальное изучение сорбции фтора реальными почвами, несмотря на сложность последующей интерпретации результатов опытов, имеет и свои преимущества. С одной стороны, сложный химический и минералогический состав реальных почв, позволяет получать лишь «усредненные» параметры процесса сорбции, отнесенные к единице поверхности образцов природной почвы. С другой стороны, мы в этом случае получаем непосредственно в эксперименте характеристики сорбции для «реальных» почв, включая содержащих органическое вещество (Аксюк и др., 2002, 2003, 2004; Aksyuk et al., 2003).

Характеристика исходных почв. По классификации почвы Восточного Забайкалья, где расположено Орловское танталовое месторождение, могут быть отнесены к типу темно-серых и светло-коричневых лесных, которые формировались в умеренно холодном климатическом поясе. Типичный разрез почв в районе Орловки включает в себя

обычные горизонты: А₀ – слой лесной подстилки мощностью до 5-10 см; А₁ – гумусовый горизонт мощностью до 15-20 см; А₂ – элювиальный горизонт мощностью несколько см; В – иллювиальный горизонт мощностью 50-70 см. В иллювиальном горизонте преобладают песчаные и супесчаные разности. Минеральный состав почв включает слюды иллит-сметитового ряда, кварц, полевые шпаты, тремолит, окислы железа. Образцы взяты из трех разрезов почв, глубиной от 85 до 120 см.

Характеристика разрезов почв. Содержание фтора в образцах почв находилось в интервалах: по разрезу 1 – 440-730 ppm (т.е. 0,044-0,073 масс. % или 440-730 г/т), по разрезу 21 – 360-690 ppm и по разрезу 51 – от 140 до 930 ppm. В районе горных разработок (открытый карьер и др.) или отвалов над гумусовым слоем нередко наблюдается песчаный слой мощностью в несколько см, связанный с переотложением песчаных частиц воздушными потоками, в том числе после взрывных работ в карьере, или поверхностными водами. Содержание фтора в этом наносном слое составило 0,213 масс. %. В нижележащих горизонтах почв оно оказалось существенно ниже.

Методика эксперимента. Эксперименты проводились при комнатных условиях. Длительность опытов – 1 сутки. Концентрация фтора в исходных и конечных растворах определялась с помощью фтор-селективного электрода по стандартной методике.

Удельная поверхность исходных порошков почв была определена общепринятым БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер) методом (аналитики Г.И. Давыдова и Е.И. Кнерельман, ИХФ РАН) и составляла 1,3-1,98 м²/г. Соотношение почва/раствор в опытах составляло 1/5. Исходные концентрации HF в растворе варьировали от 10⁻⁴ до 0,5 моль/дм³. Концентрация фтора в воде задавалась добавлением HF. Кислотность раствора в ходе опыта не буферилась. Значения pH растворов измерялись до и после опыта. Исходная тридистиллированная вода с pH 5,75 после взаимодействия с почвами в условиях «холостого» по фтору опыта, повышалась до 6,45-6,74, причем основное изменение наблюдалось уже через 1 минуту.

Измерение концентрации фтора в растворе и расчет сорбции фтора почвами. Длительность большинства наших опытов по определению сорбции фтора почвами составляла 1 сутки. Концентрация в растворе до и после опыта измерялось в аликвоте раствора с помощью фтор-селективного электрода с добавлением TISAB в соотношении 1:1. Сорбция фтора почвами вычислялась по разнице концентраций фтора в растворе до и после опыта. Под сорбцией мы принимаем не только адсорбцию на поверхности, но и другие возможные «связывания» фтора при взаимодействии раствор-почва. "Поверхностная" концентрация фтора рассчитывалась, как отношение числа атомов, сорбированного фтора, к величине БЭТ поверхности почвы, т.е. как число атомов фтора на одном квадратном нанометре поверхности (Г; ат.Ф/нм²).

Результаты методических опытов – некоторые общие выводы. Обширная серия методических опытов показала, что присутствие дополнительных компонентов, выщелачиваемых из природных почв водными фтор-содержащими растворами, может вносить значительные (до 100 %) аналитические погрешности в определение концентраций фтора в растворе после опыта. При отсутствии в настоящее время каких-либо других более точных методов определения фтора в растворах сложного состава такую погрешность следует признать приемлемой для оценок сорбции фтора почвами. В этой связи нужно не забывать также, что при отнесении сорбции фтора к единице поверхности почвы мы неизбежно сталкиваемся, как с проблемой возможного изменения удельной поверхности ее в ходе опыта, так и проблемами определения поверхности много-минеральных порошковых проб БЭТ методом, как и соотношением БЭТ поверхности с реальной. Измерения показали, что в отдельных опытах БЭТ поверхность почв может изменяться после опыта почти в 2 раза. Мы полагаем, что общая погрешность наших измерений вряд ли превышала эту величину.

Кинетика сорбции. Из литературы известно, что основная масса фтора сорбируется почвами в первые 10-12 часов. Нами проведены детальные измерения

скорости сорбции на почвах гумусового слоя (разрез 51) при двух исходных концентрациях HF: 0,01 и 0,069 моль/дм³. Результаты показали, что основные изменения M_F и pH раствора отмечаются уже в первые минуты. Эти значения мало менялись в течение последующих суток. Таким образом, значительная часть фтора сорбируется почвами из фторсодержащих растворов, как и выщелачивается из пород водой (см. выше), уже в первые минуты взаимодействия вода-порода или F-содержащий раствор-почва. В ходе дальнейшего установления «сорбционного» равновесия в течение первых суток концентрация фтора меняется относительно мало.

Экспериментальные результаты измерения сорбции фтора почвами Орловки

1. Десорбция фтора. По результатам детальных опытов с почвами двух различных горизонтов из разреза 1 «пограничная» (сорбция-десорбция) концентрация фтора в равновесном с почвой растворе находится в диапазонах $(1,0-3,0) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ или 0,19-0,57 мг/л, что близко к нижнему значению ПДК (0,6-1,5 мг/л). Этому соответствует сорбция фтора на уровне около 0,01-0,02 атома F на 1 нм² исходной удельной поверхности порошка почвы.

2. Изотермы сорбции. Экспериментально детально изучена сорбция по трем разрезам: *разрез 1* включал 7 горизонтов, *разрез 21* – 4 горизонта, *разрез 51* – 9 горизонтов. Следовательно, получено 20 изотерм сорбции различных типов почв: гумусовые, суглинки и супеси. При высоких исходных концентрациях HF, выше 0,02 моль/дм³, начинает проявляться разброс экспериментальных результатов и значительные различия данных даже по соседним горизонтам. Возможно, здесь уже начинают проявляться процессы растворения-осаждения, для которых 1 суточные опыты являются слишком короткими и в ходе их недостаточно времени для достижения равновесных состояний, при которых активный фтор экстрагируется из раствора.

Ниже обсуждаются полученные экспериментальные данные без внесения каких-либо поправок на влияние выщелоченных из почв компонентов, погрешностей фтор-селективного метода и других выше обсуждавшихся факторов, так как относительное влияние их должно быть близким для однотипных почв и условий, и мы не можем их учесть количественно достаточно надежно. Как это было указано выше, общая погрешность экспериментальных оценок, вряд ли, превышает 100 % для большинства опытов, где исходные концентрации фтора были не слишком высоки.

3. Результаты экспериментов по изотермам сорбции. Результаты опытов показали, что фтор активно сорбируется различными почвами из фторидных водных растворов с концентрацией 0,0001-0,1 моль/дм³. В зависимости от концентрации HF в растворе и pH раствора, устанавливающегося в ходе опыта в результате взаимодействия вода-почва, величина Γ , т.е. число атомов сорбированного F, отнесенное к 1 квадратному нанометру ($1 \text{ нм}^2 = 10^{-18} \text{ м}^2 = 100 \text{ \AA}^2$) поверхности, изменялось от 0,1 до 100, т.е. одному атому фтора соответствовало от 1000 до 1 \AA^2 площади БЕТ поверхности почв.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что усредненная по всем 7-и горизонтам, изотерма сорбции фтора описывается уравнением для почв разреза 1 (рис. 8.7):

$$\log \Gamma = 1,512 \cdot \log M_F + 5,287 \quad (8.5),$$

где Γ - число атомов F/нм² поверхности, M_F - концентрация фтора в растворе после опыта, моль/дм³. Для более глубоких горизонтов разреза почв сорбция оказывалась чаще всего чуть ниже, чем для приповерхностных слоев.

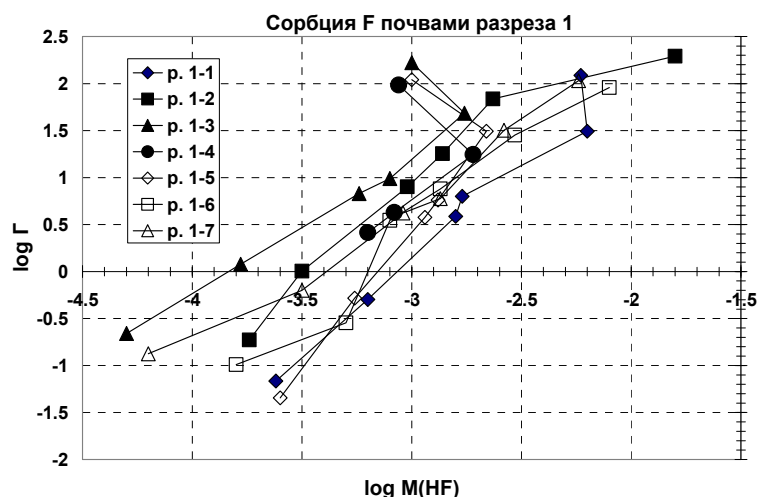


Рис. 8.7 Изотермы сорбции фтора почвами различных горизонтов разреза 1 (нумерация горизонтов сверху; Γ - ат.Ф/нм²; $M(HF)$ - моль/дм³)

Для разреза 51 уравнение изотермы сорбции для большинства горизонтов близко:

$$\log \Gamma = 1,645 * \log M_F + 5,138 \quad (8.6).$$

Для разреза 21 изотерма сорбции описывается также аналогичным уравнением:

$$\log \Gamma = 1,938 * \log M_F + 6,207 \quad (8.7).$$

Можно видеть, что изотермы сорбции разных разрезов описываются близкими уравнениями. Ниже в качестве примера, приведены графики изотерм сорбции по различным горизонтам почв разреза 1 (рис.8.8-8.10).

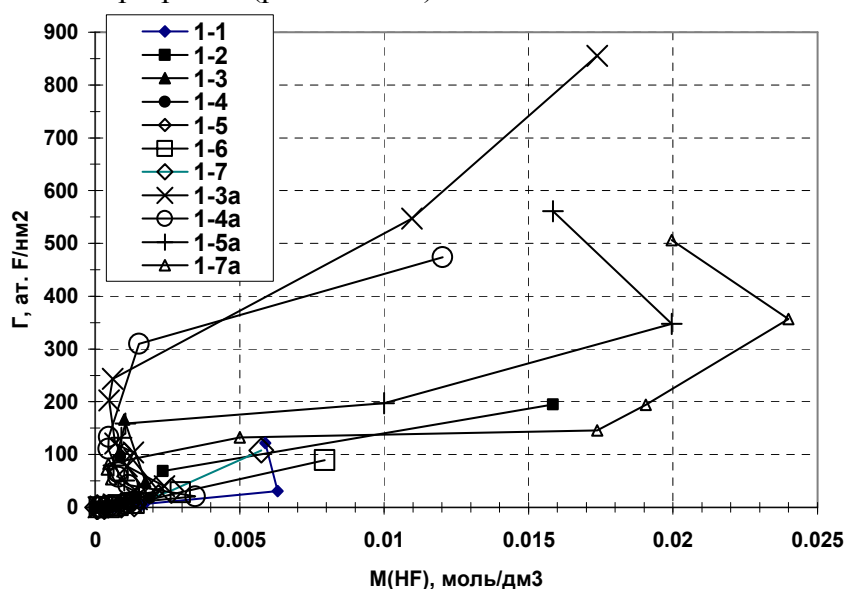


Рис. 8.8 Изотермы сорбции фтора почвами различных горизонтов разреза 1 (нумерация горизонтов сверху, номера с буквой а –повторные опыты)

Изотермы показаны на рисунках 8.8, 8.9 и 8.10 в различном масштабе, так как важные детали процесса сорбции проявляются только при детальном рассмотрении результатов экспериментов. На рис. 8.9-8.10 хорошо виден "ретроградный" характер изменения сорбции фтора выше значений Γ около 20 ат.Ф/нм².

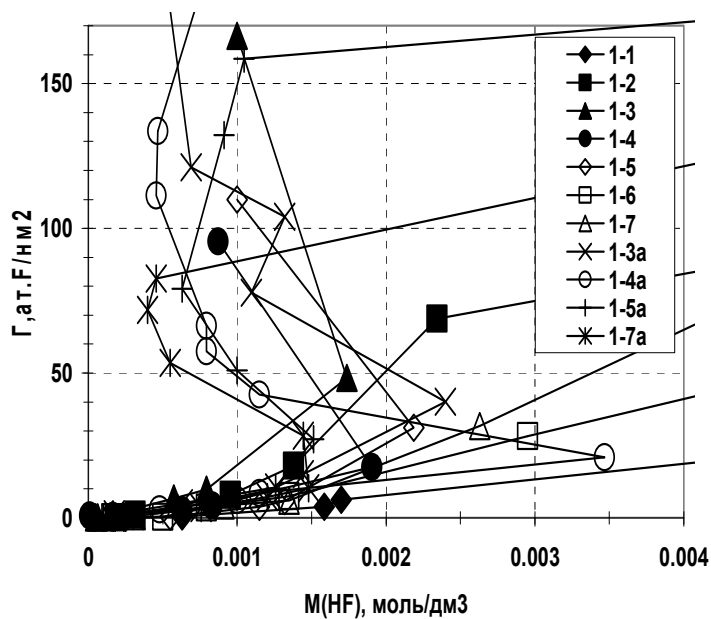


Рис. 8.9 Укрупненная часть рис. 8.8 - изотерм сорбции фтора почвами различных горизонтов разреза 1 (нумерация горизонтов сверху)

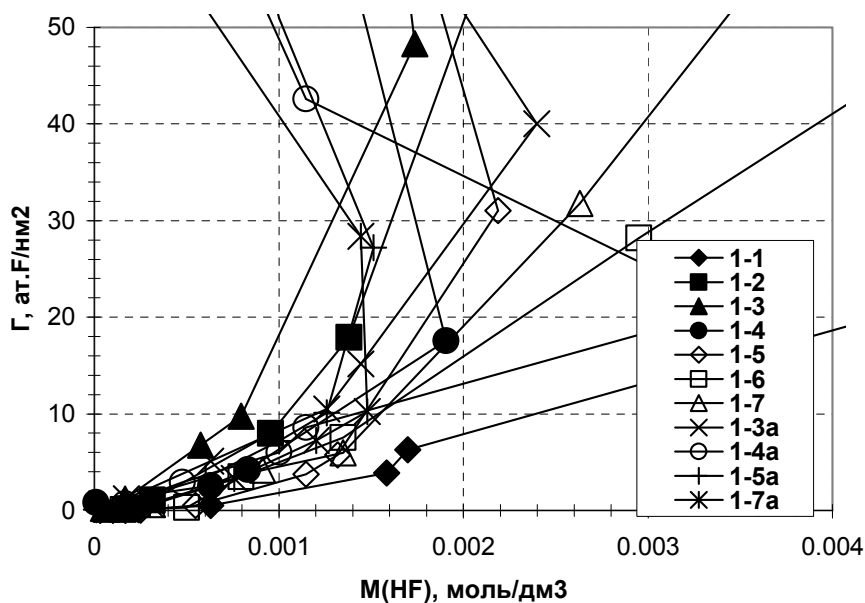


Рис. 8.10 Увеличенная часть рис. 8.9 - изотермы сорбции фтора почвами различных горизонтов разреза 1 (нумерация горизонтов сверху, номера с буквой а – результаты повторных опытов)

На рисунках 8.11 и 8.12 показано соотношение между значениями рН раствора после 1 суточных опытов и количеством атомов F, сорбировавшегося на 1 нм² поверхности почв.

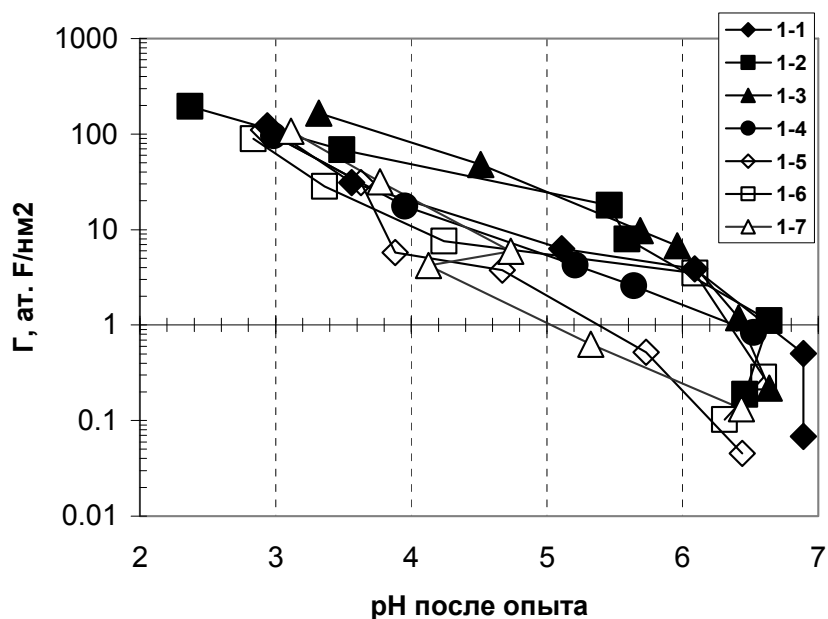


Рис. 8.11 Экспериментальные соотношения между сорбцией (Γ -ат. F/nm²) и конечной кислотностью раствора (pH) после 1 суточных опытов с почвами различных горизонтов разреза 1

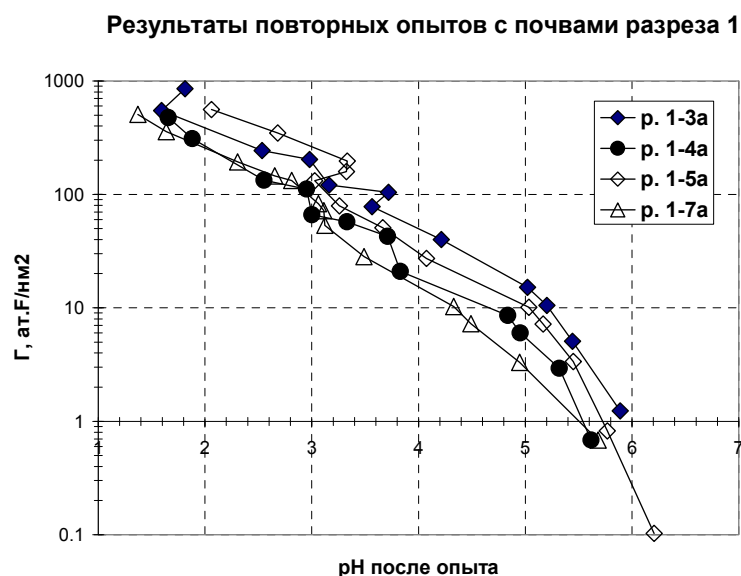


Рис. 8.12 Соотношения между сорбцией (Γ) и конечной кислотностью раствора (pH) по некоторым горизонтам почв разреза 1 (повторные опыты)

Общие результаты опытов по сорбции F почвами Орловки можно сформулировать в виде следующих выводов:

1. Фтор активно сорбируется почвами из водных F-содержащих растворов.
2. Изотермы сорбции с почвами из различных горизонтов и разрезов имеют сходный вид и описываются уравнениями вида:

$$\log \Gamma = a * \log M_{HF} + b \quad (8.8),$$

с относительно близкими коэффициентами, т.е. уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = \alpha * C^{1/k} \quad (8.9),$$

где $b = \log \alpha$ и $a = 1/k$.

3. Изотермы сорбции фтора, заполняющего «первый монослой», хорошо воспроизводятся в различных сериях опытов (рис. 8.8-8.10). Емкость «монослоя» составляет около 20-50 атомов фтора на 1 нм^2 БЕТ поверхности, определенной до опыта. И оно оказалось близким к расчетной максимально заполненной поверхности, если принять величину радиуса фтора, равной обычному значению 0,136 нм. Это значение "емкости монослоя" кажется очень высоким по сравнению с предполагавшимся 10-15 ат/нм² – обычному числу активных мест на минералах. Но даже, если принять во внимание все возможные погрешности эксперимента (до 100 %), следует признать, что сорбция фтора почвами очень высока.

«Монослой» адсорбированного фтора заполняется при концентрациях HF около 0,002 мол/дм³, что отражалось в уменьшении исходной концентрации HF в растворе в ходе опытов почти в 10 раз. Адсорбция происходит при величинах pH 4,3-6,7, т.е. в растворах, где преобладающей частицей растворенного фтора является F⁻.

Дальнейшая «сорбция» (связывание) фтора почвами носит более сложный характер и экспериментальные данные имеют больший разброс. Это связано, по-видимому, с участием реакций ионного обмена или образованием новых фторсодержащих минералов или комплексов. Кинетика этих процессов значительно более медленная и односуточная длительность опытов является недостаточной для достижения равновесий. Интересно, что заполнение «второго слоя» происходит при снижении равновесных концентраций фтора, и изотерма «сорбции» может приобретать «ретроградный» вид. В этом случае нарастание «сорбционного» слоя идет при снижении равновесной концентрации фтора в растворе. Дальнейшая «сорбция» фтора до равновесных концентраций HF около 0,02 мол/дм³ продолжает возрастать почти линейно с ростом концентрации фтора в растворе. Насыщение не достигается, хотя «сорбция» возрастает до 1000 атомов фтора на 1 нм^2 поверхности. Если «первый монослой» фтора формируется в узком диапазоне pH (4,3-6,7), то дальнейшая «сорбция» фтора происходит в более широком интервале pH от 4,5 до 1,0, в котором сохраняется почти линейная зависимость $\log \Gamma$ и pH (рис. 8.11-8.12) .

8.3 Модель переноса фтора в системе порода-вода-почва Орловки

Экспериментальные данные по выщелачиванию фтора из пород, сорбции его почвами и ранее измеренные в полевых условиях проницаемости природных почв Орловки позволяют разработать модель миграции фтора в приповерхностных условиях в системе вода-порода-почва. Такая модель состоит из трех блоков:

- 1) выщелачивание фтора из породы,
- 2) задержка (сорбция-десорбция) фтора в почвах,
- 3) поток фильтрации вод.

Согласно полученным нами экспериментальным данным, равновесные концентрации выщелоченного фтора в воде зависят от содержания его в породе, приближенно, как:

$$\log M_F = -0.6229 [\log F(\text{масс. \%})]^2 + 0.6798 * \log F(\text{масс. \%}) - 3.3944 \quad (R^2=0.87) \quad (8.10),$$

где $F(\text{масс. \%})$ – валовое содержание фтора в горной породе, M_F – концентрация фтора, выщелоченного водой из данной породы, моль/дм³.

Скорость выщелачивания фтора из пород водой имеет вид:

$$\log V = a * \log M_F - b \quad (8.11),$$

где M_F – концентрация фтора в воде, моль/дм³ и коэффициенты a и b зависят от содержания фтора и типа породы, V – скорость выщелачивания фтора водой из породы, г/нм²сут.

Изотермы сорбции имеют вид:

$$\log \Gamma = c * \log M_F + d \quad (8.12),$$

где M_F – концентрация фтора в воде, моль/дм³, коэффициенты c и d определяются типом почвенного разреза, Γ – количество атомов сорбированного фтора на 1 нм² поверхности почвы. Объемный поток грунтовых вод определяется согласно закону Дарси:

$$q = s * k * \text{grad } P / \mu \quad (8.13),$$

где s – площадь поперечного сечения, k – проницаемость почв, $\text{grad } P$ – градиент флюидного давления, μ – вязкость грунтовых вод. Эффективная проницаемость почв Орловки до глубины 120 см была изучена путем прямых измерений в полевых условиях и находится в интервале 173-633 милидакси (Шмонов, ..., Аксюк, 2001).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана система экспериментально обоснованных минеральных геофториметров, включающая флогопитовый, биотитовый, литий-слюдистый, мусковитовый, апатитовый и топазовый. Получены оценки концентраций фтора в природных эндогенных флюидах на ряде конкретных геологических объектах: массивы гранитоидов, пегматитов, грейзенов, скарнов и рудных месторождений.
2. Экспериментально изучена растворимость кварца во фторидных растворах в широком диапазоне P - T параметров. Получены оценки концентраций кремнезема в растворах нескольких геологических объектов, в формировании которых фтор играл большую роль.
3. Экспериментально изучено поведение фтора в экзогенных условиях в системе: порода-вода-фторидный раствор-почва с образцами реальных пород и почв. Получен обширный массив экспериментальных данных и определены закономерности выщелачивания фтора из пород и сорбции его почвами.
4. Предложен фтор-индикатор потенциальной рудоносности гранитов, позволяющий по уровню концентрации фтора в природных глубинных флюидах, определяемых с помощью разработанных минеральных геофториметров, оценивать гранитоидные массивы на возможный тип оруденения и их рудопродуктивность

Основные публикации по теме диссертации

1. **Аксюк А.М.**, Жариков В.А. (1989) Физико-химические условия образования флогопитовых месторождений докембрия // *Метасоматиты докембрия и их рудоносность*. М.: Наука. С. 240-248.
2. **Аксюк А.М.** (1991) Физико-химические условия образования скарнов магматической стадии по экспериментальным и термодинамическим данным // *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука. Вып. XVII. С. 98-114.
3. **Аксюк А.М.** (1991) Общая физико-химическая модель образования скарнов магматической стадии // *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука. Вып. XVII. С. 88-98.
4. **Аксюк А.М.**, Жуковская Т.Н. (1994) Экспериментальные исследования некоторых минеральных равновесий во фторидных растворах при высоких температурах и давлениях // *Экспериментальные проблемы геологии*. М.: Наука. С. 597-607.
5. **Аксюк А.М.**, Зарайский Г.П. (1994) Взаимодействие вода-порода. Краткий обзор проблем в связи с захоронением радиоактивных отходов в геологических толщах // *Геохимические проблемы захоронения радиоактивных отходов. Очерки физико-химической петрологии*. Миасс: Наука. Вып. 18. С. 6-16.
6. Зарайский Г.П., **А.М. Аксюк** (1997) О двух генетических типах вольфрамоносных лейкогранитов на примере грейзеновых месторождений Урала и Центрального Казахстана // *Магматизм, метаморфизм и глубинное строение Урала. Тезисы докладов VI Уральского петрографического совещания. Часть 2*. Екатеринбург. УрО РАН. С. 160-162.
7. **Аксюк А.М.**, Т.Н. Жуковская (1998) Растворимость кварца в водных растворах фтористоводородной кислоты при температурах 500-1000°C и давлениях 100-500 МПа // *Доклады Академии Наук*. Т. 361, № 2. С. 240-243.
8. **Аксюк А.М.**, А.В. Федькин, Р. Зельтманн (1998) Слюды и оценки концентраций фтора в рудообразующих флюидах танталовых месторождений Орловка и Этыка, Восточное Забайкалье // *Проблемы генезиса магматических и метаморфических пород. Тезисы докладов*. Санкт-Петербургский государственный университет. С. 58-59.
9. **Аксюк А.М.** (1999). О вполне подвижном и инертном поведении фтора во флюидно-гранитоидных системах // *Физико-химические проблемы эндогенных геологических процессов. Тезисы докладов Международного симпозиума посвященного 100-летию академика Д.С. Коржинского*. М. С. 162-163.
10. **Аксюк А.М.** (1999) Минеральные индикаторы концентраций HF в эндогенных флюидах // *Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века. Труды IX съезда Минералогического общества*. С. 39-40.
11. **Аксюк А.М.**, В.С. Ежов, Г.П. Зарайский (1999) Влияние фтора на метасоматическую зональность и рудоотложение в скарнах (по экспериментальным данным) // *Новые идеи в науках о Земле. Тезисы докладов IV Международной конференции*. М. С. 12.
12. **Аксюк А.М.** (2000) Оценки концентраций HF во флюиде ряда массивов гранитов Центрального Казахстана, Урала, Сибири и Забайкалья // *Петрография на рубеже XXI век. Итоги и перспективы. Материалы Второго Всероссийского петрографического совещания*. Т. III. Сыктывкар: Геопринт. С. 9-12.
13. **Аксюк А.**, Зарайский Г., Редькин А., Чевычелов В., Стэнли К., Зельтманн Р. (2000) Экспериментальные методы изучения миграции экологически опасных элементов (на примере Орловского полигона и порфиристов Маяка) // *Экологическая Геология и Рациональное Недроиспользование. Материалы конференции*. Санкт-Петербург, Россия. С. 255-256.
14. Г.П. Зарайский, **А.М. Аксюк**, Р. Зельтманн, А.В. Федькин (2000) Эволюция редкометальных гранитов и величина отношения Zr/Hf как показатель степени их кристаллизационной дифференциации // *Петрография на рубеже XXI век. Итоги и*

- перспективы. Материалы Второго Всероссийского петрографического совещания. Т. III. Сыктывкар: Геопринт. С. 47-50.
15. **Аксюк А.М.** (2001) Система экспериментально обоснованных геофториметров // XIV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Тезисы докладов. Черноголовка. РАН. С. 148.
 16. Шмонов В.М., Графчиков А.А., Витовтова В.М., **Аксюк А.М.** (2001) Изучение проницаемости почв и рыхлых отложений на Орловском экологическом полигоне (Восточное Забайкалье) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. № 6. С. 1-7.
 17. **Аксюк А.М.**, Зарайский Г.П., Чевычелов В.Ю., Редькин А.Ф., Шатов В.В., Гинзбург Л.Н., Кременецкий А.А. Стэнли К., Зельтманн Р., Рэмбо Л. (2001) Опыты по выщелачиванию при 25 и 90°C из ms-bt и lp-amz гранитов танталового месторождения Орловка, Забайкалье, Россия // Геохимия биосферы. III международное совещание (тезисы докладов). Изд-во Ростовского университета. Ростов-на-Дону. С. 211-214.
 18. **Аксюк А.М.** (2002) Экспериментально-обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах // Петрология. Т. 10, № 6. С. 628-642.
 19. **Аксюк А.М.** (2002) Калибровка апатитового геофториметра // Петрология, геохимия, минералогия, геология месторождений полезных ископаемых, геоэкология. Том 2. М., ООО "Связь-Принт". С. 29-31.
 20. **Аксюк А.М.**, Коржинская В.С., Ткаченко Н.А. (2002) Экспериментальные исследования выщелачивания фтора из гранитов при комнатных условиях и 90°C // Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20).
http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#hydroterm-1
 21. **Аксюк А.М.**, Коржинская В.С., Ткаченко Н.А. (2002) Экспериментальная оценка сорбции фтора почвами Орловки, Восточное Забайкалье // Фундаментальные исследования суши, океана и атмосферы. Материалы Юбилейной Всероссийской научной конференции. Москва, МГУ. С. 162-163.
 22. **Аксюк А.М.** (2003) Апатитовый геофториметр и оценки концентраций HF во флюиде // Геохимия магматических пород. Труды XXI Всероссийского семинара и школы Щелочной магматизм Земли. Апатиты. С. 15-16.
 23. **Аксюк А.М.**, В.С. Коржинская, Н.П. Котова, Ткаченко Н.А. (2003) Экспериментальное изучение сорбции фтора гумусовыми почвами // Электронный научно-информационный журнал Вестник Отделения Наук о Земле РАН. № 1(21)'2003. URL:
http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydrotherm-14/pdf
 24. **Аксюк А.М.** (2004) Поведение фтора в гранитных и скарновых флюидах // Экспериментальная минералогия (некоторые итоги на рубеже столетий). М., Наука. Т. 2. С. 43-57.
 25. **Аксюк А.М.**, Коржинская В.С., Стэнли К. Дж., Ткаченко Н.А. (2004) Сорбция фтора почвами Орловки (Восточное Забайкалье) по экспериментальными данным // Современные проблемы загрязнения почв. Международная научная конференция. М. МГУ. С. 24-26.
 26. **Аксюк А. М.**, А.А. Коньшев (2004) Экспериментальное изучение растворимости кварца в водно-фторидном растворе при 400°C и 50-150 МПа // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Тезисы докладов. М. С. 1-2.
 27. **Аксюк А. М.**, А.А. Коньшев (2004) Экспериментальное изучение растворимости кварца в HF-H₂O растворах при 400°C и 50-150 МПа // Электр. науч.-инф. журн. "Вестник Отделения наук о Земле РАН", № 1(22)' 2004.
http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/
 28. **Аксюк А.М.**, Коржинская В.С., Stanley С. J., Ткаченко Н.А. (2004) Сорбция фтора почвами Орловки (Восточное Забайкалье): экспериментальные данные // Электр. науч.-инф. журн. "Вестник Отделения наук о Земле РАН", № 1(22)' 2004.
http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/

29. **Аксюк А.М.** (2005) Оценки концентраций фтора в скарновом флюиде // Скарны, их генезис и рудоносность (Fe, Cu, Au, W, Sn, ...). Материалы международной научной конференции. Екатеринбург. С. 146-152.
30. **Аксюк А.М.,** Г.П. Зарайский, Ю.Б. Шаповалов, А.А. Конышев (2005) Оценки концентраций фтора и кремнезема при грейзенизации на примере месторождения Акчатау // Петрология и рудоносность регионов СНГ и Балтийского щита. Петрография XXI век. Материалы X всероссийского петрографического совещания. 2005. Апатиты. С. 16-18.
31. Конышев А.А., **А.М. Аксюк** (2005) Экспериментальное изучение растворимости кварца в водно-фторидном флюиде при температурах 200-400°C и давлениях 50-150 МПа. // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии. Материалы совещания. Сыктывкар. С 175-178.
32. **Аксюк А.М.,** Конышев А.А. (2006) Экспериментальное исследование растворимости кварца в HF-H₂O растворах при 1000°C и давлении 0,3 ГПа // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2006).
33. **Аксюк А.М.,** Конышев А.А., Коржинская В.С (2006) Экспериментальное исследование растворимости кварца в растворах HF-H₂O при 1000°C и давлении 0,3 ГПа (3 Кбар) // Электр. науч.-инф. журн. "Вестник Отделения наук о Земле РАН", № 1(24)' 2006. http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/
34. Конышев А.А., **Аксюк А.М.** (2006) Экспериментальная растворимость кварца во фторидных растворах при 200°C и 50-150 МПа и расчет содержаний возможных частиц кремнезема // Геология, полезные ископаемые и геоэкология Северо-Запада России. XVII молодежная научная конференция. Петрозаводск. С. 1-4.
35. **Aksyuk A.M.,** V.A. Zharikov (1988) The phlogopite skarn deposits: physical-chemical conditions of formation // Proceedings of the Seventh Quadrennial IAGOD Symposium. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nageele u. Obermiller), D-7000 Stuttgart 1, pp. 321-326.
36. **Aksyuk A.M.** (1991) Physico-chemical conditions of the formation of skarns of the magmatic stage // Skarns - Their Genesis and Metallogeny. Eds **A.M. Aksyuk,** L.G. Collins, M. Dobrovolskaya, Hu Lun-Chi, G.L Lowell, G. van Marcke de Lummen, H. Shimazaki, Wu Liren, V.A. Zharikov, S.S. Augustithis. Theophrastus Publications S.A. Athens, Greece, pp. 593-617.
37. **Aksyuk A.M.,** Zhukovskaya T.N. (1992) The Henry coefficient for HF at 500-700°C and 100-500 МПа: experimental data // 5-th International Symposium on Solubility Phenomena. ISSP-92. Moscow, Russia, pp. 197.
38. **Aksyuk A.M.,** Zhukovskaya T.N. (1994) Experimental calibration of the phlogopite fluorimeter at 500-700°C and 1-4 kbar, and estimated HF concentrations: Some examples // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 58, No 20, pp. 4305-4315.
39. **Aksyuk A.M.** Zhykovskaya T.N., Tikhomirova V.I. (1994) Experimental study of strontium sorption on porphyrite // *Experiment in Geosciences. IEM & SovGeoInfo.* V. 3, No 2, pp 60-61.
40. **Aksyuk A.M.** (1995) Phlogopite and biotite fluorimeters and concentration of HF in magmatic and metamorphic fluids: (some examples). *EOS*, April 25, s. 298, 1995.
41. **Aksyuk A.M.,** Zاراisky G.P. (1995) Water-rock interaction: consideration for high-level nuclear waste repository in deep geological formation // *Experiment in Geosciences. IEM & SovGeoInfo.* V. 4, No 1, pp. 1-23.
42. Zاراisky G.P., **A.M. Aksyuk** (1996) The experimental modelling of metasomatic zoning in greisen and the estimation of fluorine content in magmatic fluids related to granitic rocks of Central Kazakhstan // *Granite Related Ore Deposits of Central Kazakhstan and Adjacent Areas.* Eds Shatov, Seltmann, Lehmann, Popov & Ermolov. St. Petersburg, Glagol Publishing House, pp. 347-358.
43. Zاراisky G.P., **A.M. Aksyuk,** Yu.B. Shapovalov, V.Yu. Chevychelov, R. Seltmann, V.V. Shatov (1997) Petrography and geochemistry of Li-F granites and pegmatite-aplite banded

- rocks from the Orlovka and Etyka tantalum deposits in Eastern Transbaikalia, Russia // Mineral Deposits, Papunen (ed), Rotterdam, pp. 695-698.
44. Zارايسкий G.P., **Aksyuk A.M.**, Korzhinskaya V.S. (1997) Experimental study on the behavior of rare metals, polymetals, silicon and aluminum in fluoride and chloride hydrothermal fluids // Experiment in Geosciences. IEM & SovGeoInfo. V. 6, No 1, pp. 25.
 45. **Aksyuk A.M.** (1997) The SiO₂-H₂O system along the lower three-phase curve and approximate values of critical end-point temperature // European Journal of Mineralogy. No 9, pp. 975-986.
 46. Zارايسкий G., **A. Aksyuk**, R. Seltmann, V. Shatov, A. Fedkin (1998) Phosphorus in granites associated with W-Mo, W-Sn, and Ta-Nb mineralization // Acta Universitatis Carolinae - Geologica, V. 42, No 1, pp. 194-199.
 47. **Aksyuk A.M.** (1999) Estimation of fluorine contents in fluids associated with granitoids // Mineral Deposita: Processes to Processing. V. 1. Balkema, pp. 293-296.
 48. **Aksyuk A.M.** (1999) Experimental study of melting conditions for albitites, potash feldspatites, granites and greisens composing the line formation in rare-metal granites in the Orlovka tantalum deposit // Experiment in Geosciences. IEM & SovGeoInfo. V. 8, No 1, pp. 41-42.
 49. **Aksyuk A.M.**, A.V. Fedkin, R. Seltmann. (1999) Micas from granites of the Orlovka and Etyka tantalum deposits and estimations of HF concentrations in endogenic fluids // Experiment in Geosciences. IEM & SovGeoInfo. V. 8, No 1, p. 42.
 50. **Aksyuk A.M.** (2000) Estimation of fluorine concentrations in fluids of mineralized skarn systems // Economic Geology. V. 95, pp. 1339-1347.
 51. **Aksyuk A.M.**, Zارايسкий G.P., Chevychelov V.Yu., Redkin A.F., Shatov V.V, Ginzburg L.N., Kremenetsky A.A., Stanley C., Seltmann R., Raimbault L. (2001) Leaching experiments at 25°C and 90°C with muscovite-biotite and lepidolite-amazonite granites, Orlovka Ta deposit, Transbaikalia, Russia // Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century. Balkema Pub., pp. 1023-1026.
 52. Zارايسкий G.P., **Aksyuk A.M.**, Fedkin A.V., Seltmann R. (2001). The Zr/Hf ratio as an indicator of granite magma evolution of rare metal deposits related to post-orogenic granites // Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century. Balkema Pub., pp. 501-504.
 53. **Aksyuk A.M.** (2001) The system of experimental calibrated geofluorimeters // Experiment in Geosciences. IEM & SovGeoInfo. V. 10, No 1, pp. 70-71.
 54. **Aksyuk A.M.**, Korzhinskaya V.S., Tkachenko N.A. (2002) Experimental study of fluorine leaching of granites at room conditions and 90°C. Herald of the Earth Sciences Department RAS, № 1(20).
http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#hydroterm-1.engl
 55. **Aksyuk A.M.**, V.S. Korzhinskaya, N.P. Kotova, N.A. Tkachenko (2003) Experimental study of F sorption by humus soils // Electronic Scientific Information Journal Herald of the Department of Earth Sciences RAS. № 1(21) 2003 Informational Bulletin of the Annual Seminar of Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry – 2003 URL:
http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1_2003/hydrotherm-14e/pdf
 56. **Aksyuk A.**, A. Konyshhev (2006) Topaz geofluorimeter and estimations of HF and SiO₂ concentrations in some geological fluids // Understanding the genesis of ore deposits: To meet the demands of the 21st century. 12th Quadrennial IAGOD Symposium – 2006. Moscow, pp. 1-4.
 57. **Aksyuk A.M.**, Konyshhev A.A., Korzhinskaya V.S. (2006) Experimental study of quartz solubility in HF-H₂O solutions at 1000°C and 0.3 GPa (3 Kbar) // Electronic Scientific Information Journal Herald of the Department of Earth Sciences RAS. № 1(24) 2006 Informational Bulletin of the Annual Seminar of Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry – 2006 URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydrotherm-14e/pdf