

А.Л. Павлов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ
МАГМАТОГЕННЫХ ФЛЮИДНЫХ
РУДООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ**

НОВОСИБИРСК 1992

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ
И МИНЕРАЛОГИИ

А.Л. Павлов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ
МАГМАТОГЕННЫХ ФЛЮИДНЫХ
РУДООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Спасибо
Вадиму Викторовичу
Великанову
за искреннее внимание
от автора
А.Л. Павлов

НОВОСИБИРСК 1992

Павлов А.Л. Физико-химическое моделирование магматогенных флюидных рудообразующих систем / РАН, Сиб.отд-ние, Объед. ин-т геологии, геофизики и минералогии. [Науч. ред. д.г.-м.н. В.Н.Шарапов]. - Новосибирск: Изд. ОИГТМ СО РАН, 1992.-116 с.

В работе представлен оригинальный материал, по новому освещающий генезис магматогенных месторождений золота, серебра, платины, свинца, цинка, меди, молибдена, олова, ртути, сурьмы, мышьяка и сопутствующих элементов. На основе физико-химического моделирования с использованием программного комплекса "Селектор" рассмотрены различные варианты взаимодействия магматогенных эманаций преимущественно галогенидного состава с вмещающими породами и горизонтами метеорных (вадозных) вод и показано, что именно смешение рудообразующего флюида с этими водами - главная причина формирования определенного класса месторождений перечисленных выше металлов. Исходя из расчетных исследований предложена расшифровка генезиса залежей сульфидных руд, связанных с деятельностью "черных курильщиков", как продукта взаимодействия магматогенных эманаций с морской водой в придонной части бассейна. Показано, что формирование хромсодержащих пород с платиной предопределяется устойчивостью галогенидов этих металлов на магматическом и постмагматическом этапах становления платиноносных массивов. Физико-химическое моделирование рудообразующих процессов предваряется физико-химическим анализом формирования солевого состава магматогенных эманаций с учетом химического сродства рудных и петрогенных элементов к галоидам и поведения серы, селена и теллура в магматогенных рудообразующих процессах. Для геохимиков и геологов-рудников.

Научный редактор
д.г.-м.н. В.Н.Шарапов

© Павлов А.Л., 1992

Проблема образования рудных месторождений, обязанных своим происхождением магматическим эманациям, всегда вызвала у геологов большой интерес, являясь предметом острых дискуссий. Однако в отличие от других типов рудных месторождений, например гидротермальных, постановка задачи для решения этой проблемы в значительной мере характеризовалась и обеспечивалась конкретным материалом. Прежде всего, отправной точкой служили реально существующие в природе очаги силикатных расплавов (магмы), в пределах которых в растворенном состоянии содержится некоторое количество жидких и газообразных компонентов. Еще в 1931 г. М.А.Усов подчеркивал, что летучие вещества магмы представлены преимущественно: H_2O , HF , HCl , SO_2 , H_2S , CO_2 , CO , B_2O_3 и др. Более того, ни у кого не вызвало сомнения, а опыт металлургической практики и анализ вулканических явлений свидетельствовали о том, что газы и пары, растворенные в магме, при снижении температуры и давления должны выделяться и обособляться в виде самостоятельных струй. Эти эманации (Усов, 1931), при своем концентрировании способны извлекать из магмы рудные и петрогенные элементы с последующим их отложением на определенных геохимических барьерах. Особо подчеркивалось (Усов, 1931), что экстракционными свойствами обладают не только простые летучие соединения магмы (HCl , HF и др.), но и продукты их термического разложения (диссоциированные элементы — H_2 , Cl_2 , F_2 , S_2 и др.), которые при высокой температуре

и значительном давлении охотно реагируют не только с оксидами рудных и петрогенных элементов, но и весьма активно экстрагируют тяжелые металлы не только из сульфидной фазы, но и металлы, рассеянные в силикатной матрице в самородном состоянии. Получающиеся таким образом преимущественно хлористые и фтористые соединения рудных и петрогенных элементов, как известно, (см., например, Уикс, Блок, 1965), характеризуются обычно невысокими температурами плавления и кипения, что позволяет этим соединениям мигрировать в паровой фазе или (при дальнейшем снижении температуры и конденсировании паровой фазы) – в виде солевых расплавов из зоны генерации рудообразующего флюида к зонам рудостолжения, протекающего на определенных геохимических барьерах. При этом помимо возможности экстракции рудных элементов парами нульвалентной серы с последующим ликвационным обособлением сульфидной жидкости существуют объективные предпосылки, позволяющие предполагать совместную миграцию без реакционных взаимодействий в определенном температурном и барическом интервале некоторых галогенидов рудных элементов и нульвалентной серы как в паровой, так и в конденсированной жидкой фазах. Однако совместная миграция электронейтральных молекул во флюидной фазе эманаций может продолжаться лишь до тех пор, пока на фоне понижающихся Р-Т-условий не будет нарушено равновесие между флюидом и окружающей средой. Причиной тому может служить не только изменение температуры и давления, но и активизация процессов взаимодействия эманаций с вмещающими породами и в особенности с такими, которые характеризуются высокой степенью обводнения. Исследование этих взаимодействий с использованием программного комплекса "Селектор" (Карпов, 1985) позволяет с помощью физико-химического моделирования на ЭВМ проанализировать различные ситуации, возникающие в зоне смещения эманаций с горизонтами подземных вод, приводящих не только к отложению рудного вещества, но и обеспечивающих генерацию специфических гидротермальных растворов, активно взаимодействующих с вмещающими породами.

В настоящей работе с позиций равновесной термодинамики предпринята попытка анализа наиболее вероятных вариантов экстракции рудных компонентов из силикатной матрицы с обоснованием преимущественно галогенидного состава магматогенных эманаций. Результаты позволили провести физико-химическое моделирование

серии ситуаций с учетом металлогенической специализации силикатных расплавов взаимодействия магматогенного рудообразующего флюида с вмещающими породами как в сухих системах, так и при участии вод поверхностного формирования. Как и предполагалось, в результате этих взаимодействий происходит формирование рудных залежей, сопровождаемых ореолами гидротермально измененных пород. При подобном подходе гидротермальные растворы, являясь вторичными образованиями, формируются в зоне смещения эндогенных эманаций с водами поверхностного формирования. Поэтому в данной работе, с учетом механизма смешения, с помощью физико-химического моделирования анализируется один из вариантов взаимодействия магматогенных эманаций с водами морских бассейнов, что лежит в основе деятельности "черных курильщиков", и формирование рудных залежей с ними связанных.

Результаты физико-химического моделирования процессов взаимодействия магматогенных эманаций с вмещающей оруденение средой с учетом металлогенической специализации флюида, изложенные в соответствующих главах, позволяют, как представляется автору, более правдоподобно описать и обосновать изменение физико-химических условий рудообразующих систем при формировании эманационных рудных месторождений. В отличие от существовавших качественных схем развития рудообразующих систем, связанных с эманациями, в данной работе основное внимание уделено выявлению численных характеристик физико-химических параметров этих систем, которые отражают общую тенденцию и направленность эволюции параметров магматогенных рудообразующих флюидов, приводящих к формированию эманационных рудных месторождений.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
СОЛЕВОГО СОСТАВА МАГМАТОГЕННЫХ ЭМАНАЦИЙ

Как показывает обзор литературного материала, основные положения для решения проблемы генезиса магматогенных месторождений в общем виде были сформулированы еще в 30-е годы нашего столетия. Примером этому может служить "Краткий курс рудных месторождений" М.А.Усова (1931), в котором автор с учетом материалов Д.Фогта (Vogt, 1922), Дж.Спёрра (Spurr, 1923), В.Линдгрена (Lindgren, 1925), В.Эммонса (1925) и др. систематизировал и обобщил основные качественно установленные закономерности поведения рудных элементов при формировании основной группы эндогенных месторождений. Касаясь генезиса эманационных месторождений, М.А.Усов подчеркнул, что, как правило, магмы содержат в растворе некоторое количество жидких и газообразных компонентов. Эти газы и пары, как известно из металлургической практики и из вулканических явлений, должны выделяться магмой при понижении температуры и давления главным образом при ее кристаллизации. "Выделяемые магмой эманации (*emanatio* - истечение) собираются обычно в самостоятельные струи, которые по трещинам, образующимся при оседании застывающего магматического тела, а также раскрывающимся в контакте, устремляются вверх к местам наименьшего давления, иногда выходя на дневную поверхность. Эти эманации при своем концентрировании извлекают из магмы целый ряд соединений - особенно тяжелых и редких металлов и затем по пути их отлагают. ...Исследования современных термоминеральных источников, затем газов и паров, добываемых при вулканических извержениях, а также изучение жидких и газообразных компонентов, так или иначе задержавшихся в магматической породе, и, наконец, анализ

рудных образований эманационного типа приводит к заключению, что летучие вещества магмы представлены преимущественно следующими соединениями или их диссоциированными элементами: H_2O , HF , HCl , SO_2 , H_2S , CO_2 , CO , B_2O_3 и др. А эти соединения при высокой температуре и значительном давлении охотно реагируют с окислами тяжелых металлов, например, согласно такой формуле:



Получающиеся таким образом фтористые и хлористые соединения тяжелых металлов характеризуются обычно сравнительно невысокими температурами кипения... Поэтому подобные металлические соединения легко удерживаются эманациями, которые и переносят их на известное расстояние, пока изменившиеся физико-химические условия не приведут к осаждению металлических соединений, причем последние могут образоваться по указанной выше формуле, но справа налево, с освобождением фторной или хлорной кислот, которые уносятся дальше и, вероятно, большей частью выходят на дневную поверхность... Что касается агрегатного состояния эманаций, то, несомненно, первые фазы их, как имеющие высокую температуру, находятся в состоянии газообразном, ибо критические температуры главных компонентов эманаций достаточно низки. Но если в состав эманаций входит довольно много соединений металлов, критические температуры коих высоки, то и первые фазы эманаций, несмотря на постоянное присутствие в них элементов воды, могут находиться в состоянии перегретых жидких растворов... Что касается нерудных минералов, отлагаемых эманациями в жилах, то среди них преобладают соединения кремнезема, преимущественно свободный кремнезем, который, по предположениям Фогта, выносится благодаря гидролизу силикатов в виде $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а порою в виде соединений типа SiF_4 . Во всяком случае жилы, как наиболее распространенные формы рудных тел эманационных месторождений, сложены обычно кварцем". (Усов, 1931. - С. 25-27).

Цитата приведена для того, чтобы наиболее полно охарактеризовать гипотетические представления, которые, как мы видим, не изменились и до настоящего времени и требуют лишь дальнейшей разработки и уточнения с использованием последних достижений в области равновесной термодинамики. В частности, в 60-е годы учение об эманационных месторождениях успешно развивалось К.Краус-

копфом (Krauskopf, 1966), который попытался исследовать роль летучести в рудообразовании путем расчета свободной энергии. Основываясь на предположении о том, что состав рудного флюида исходит из известного состава вулканических эманаций, он учитывал тот факт, что поля стабильности соединений многих металлов, которые имеются в рудных месторождениях, попадают в пределы принятой области состава рудного флюида. Поэтому общая летучесть металла при данных условиях определяется летучестью его наиболее стабильного соединения, способностью последнего к разложению, которое может привести к улетучиванию свободного металла, и способностью к образованию летучих соединений с компонентами предполагаемого рудного флюида. Расчеты К.Краускопфа (Krauskopf, 1966) подтвердили общепринятый постулат, согласно которому для большинства металлов хлориды – наиболее важные летучие соединения, хотя эффективная летучесть хлорида в контакте с рудным флюидом может резко отличаться от оцененной летучести и очень сильно колебаться в зависимости не только от давления хлористого водорода, но и от окислительного состояния и содержания серы во флюиде.

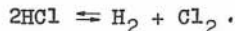
Вычисленная К.Краускопфом (Krauskopf, 1966) для некоторых металлов летучесть дает при высоких температурах концентрацию металла в рудном флюиде, сравнимую с концентрациями комплексных ионов в водных растворах, что позволяет предполагать важную роль летучести при переносе металлов. При этом, как полагает К.Краускопф, ее роль ограничивается температурами, превышающими 400 °C, за исключением ртути, мышьяка и сурьмы. Поэтому, играя важную роль при отделении металлов из магм и зон интенсивного метаморфизма, списочный состав летучих компонентов ограничивается фактически халькофильными металлами и металлами группы железа при высоких давлениях хлористого водорода. По мнению К.Краускопфа, теоретически установленная последовательность осаждения металлов из газовой фазы поразительно близка к природной, позволяя объяснить некоторые парагенетические и зональные взаимоотношения в высокотемпературных рудах.

Следует подчеркнуть, что в тридцатые годы нашего столетия, характеризуя рудную магму, И.Фогт (Vogt, 1933) акцентировал внимание на важной роли летучих галогенидов в рудообразовании. Он показал, что при затвердевании материнской магмы остаточный

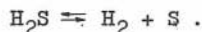
расплав обогащается компонентами, принадлежащими к последним стадиям кристаллизации. Такие легколетучие составные части, как H_2O , CO_2 , HF , HCl , H_2S и др., первоначально растворенные в материнской магме, концентрируются до известной степени в остаточной магме. Эти соединения, воздействуя непрерывно на материнскую магму, вызывают образование "кислого экстракта", причем ряд составных частей, первоначально связанных с кремнеземом и другими элементами, переходит в летучие соединения такие как BCl_3 , BF_3 , $SnCl_4$, SnF_4 , $MoCl_3$, MoF_3 , MoF_6 , NbF_5 , $BeCl_2$, BeF_2 и т.д.

Таким образом, даже краткий обзор ранних работ, анализирующих состав магматических эманаций, свидетельствует о том, что большинство исследователей, базируясь на физико-химических свойствах галогенидов, отдают предпочтение хлоридам и фторидам рудных элементов, в форме которых протекает их экстракция на магматическом этапе. Разделяя подобную точку зрения, приведем дополнительные материалы, свидетельствующие о возможности реализации экстракционных процессов на магматическом этапе не только халькофильных элементов, но и ряда других, в том числе порообразующих и редких элементов в форме хлоридных и фторидных соединений, обладающих летучестью и устойчивостью в широком интервале температур и давлений.

Итак, если в составе летучей фазы материнских рудогенерирующих интрузий присутствуют в заметных количествах галогениды водорода (HCl , HF и др.), сернистый водород (H_2S) и ряд других летучих соединений, то при магматических температурах следует ожидать интенсификации процессов их термического разложения с обогащением системы свободным водородом, хлором, фтором и серой, парциальное давление паров которых должно быть достаточно высоким. В частности, при температурах магматического процесса хлористый водород (HCl) термически разлагается (при $1500^\circ C$ и выше) по схеме (Краткая химическая энциклопедия, далее КХЭ, 1965):



Процесс термического разложения сернистого водорода (H_2S) начинается при температурах выше $400^\circ C$, а при $1690^\circ C$ H_2S полностью разлагается (КХЭ, 1965):



Вполне естественно возникают сомнения относительно возможного существования в магматических очагах температур, превышающих 1500°C . Не вступая в дискуссию по этому вопросу, напомним, что в ряде петрологических работ (Заварицкий, Соболев, 1961; Базилевский, Уханова, 1967; Велинский, 1979; Uffen, Jessop, 1963) приведены данные по температурам плавления пород основного и ультраосновного состава при возможных колебаниях общего давления, свидетельствующие о возможности существования магматических очагов на умеренных глубинах с температурами вплоть до $1650-1900^{\circ}\text{C}$. По мнению В.В.Велинского (1979), температура плавления ультраосновных пород в зависимости от их состава лежит в пределах $1380-1800^{\circ}\text{C}$ при $P = 1$ атм, а температура образования перидотитового расплава при 10 кбар должна быть не менее 1500°C , а дунитового – не менее 1750°C .

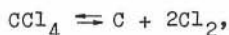
Таким образом, в пределах земной коры могут быть реализованы условия, при которых процессы термического разложения таких летучих соединений, как галогениды водорода, сернистый водород и ряд других галогенсодержащих соединений (CSi_4 , CF_4 и т.д.), протекая достаточно активно, обогащают флюидную фазу не только свободным водородом (H_2), но и парами галогенов (Cl_2 , F_2 и др.) и серы (S , S_2). Сосуществование галогенов, водорода и серы в газообразной форме при высоких температурах свидетельствует о невеличии их окислительно-восстановительных свойств. Естественно, при последующем снижении температуры магматического очага (кристаллизация силикатной матрицы) при синтезе HCl , HF , H_2S свободные количества Cl_2 , F_2 , S_2 и др. галогенов должны принимать активное участие в реакциях хлорирования, фторирования и сульфидизации.

В связи с тем, что температура образования галогенводородов падает от HF и далее к HCl , HBr и HI соответственно понижается их термическая устойчивость (КХЭ, 1965). Поэтому при магматических температурах (имея прочие равные условия) термическое разложение HCl будет протекать более интенсивно нежели HF , обогащая систему свободным хлором.

Термическому разложению при магматических температурах подвергаются и другие галогенсодержащие летучие соединения, приводящие к обогащению силикатных расплавов не только свободными хлором и фтором, но и другими элементами, которые, как будет по-

казано ниже, должны играть важную роль в экстракции из силикатной матрицы не только халькофильных элементов, но порообразующих и редких элементов.

Действительно, судя по реакции



для которой

$$\lg K_T = 7,44 - \frac{5395}{T},$$

процесс термического разложения четыреххлористого углерода начинается уже при 452 °С и с ростом температуры интенсифицируется.

Термическому разложению на магматическом этапе подвергаются и углеводородные газы, предопределяющие обогащение силикатных расплавов не только простейшими углеводородными радикалами, но свободным углеродом и водородом. Иллюстрацией этому может служить промышленный способ получения углерода из углеводородсодержащей газовой фазы с учетом каталитических способностей поверхности неорганических материалов при температурах 800 °С и выше (Теснер, 1972).

Доказательства и иллюстрации правомерности реализации реакций термического разложения галогенводородов, углеводородов, сернистого водорода и других галоген- и серосодержащих соединений с обогащением магматических очагов свободными галогенами ($\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$, углеродом (С), серой (S, S_2 и др.) и водородом (H, H_2)) можно было бы продолжать. Однако и приведенный материал убедительно свидетельствует о возможности накопления во флюидной фазе основного набора компонентов, присутствие которых может обеспечить как на магматическом, так и на постмагматическом этапах процессы экстракции петрогенных и рудных элементов с их последующей миграцией во флюидной фазе в магматических эманациях к зонам минерало- и рудообразования. Рассмотрим некоторые из реакций, иллюстрирующих данное положение, первоначально обратившись к системе с кремнием, молибденом, оловом и вольфрамом.

Кремний. Как следует из литературных данных (см., например, КХЭ, 1965) одним из основных технологических процессов, лежащих в основе получения галогенидов кремния, являются процессы хлорирования и фторирования оксидов кремния в присутствии потенциальных восстановителей ($\text{C}, \text{H}_2, \text{CH}_4$, и др.). Предварительные расчеты с

использованием уравнения Вант-Гоффа подтверждают данное положение (табл. I, уравнения реакций I-4, 7), свидетельствуя о сдвиге равновесия реакций вправо, в направлении устойчивости галогенидов кремния в широком интервале температур. Об этом же свидетельствует и уравнение реакции 8, указывающее на возможность образования фторидов кремния при взаимодействии фтористого водорода с кремнеземом, но при температурах, не превышающих 478°C . Взаимодействие кремнезема с хлористым водородом (см. табл. I, реакция 6) не приводит к образованию четыреххлористого кремния.

Следует подчеркнуть, что на магматическом и постмагматическом этапах не исключается возможность хлорирования кремнезема четыреххлористым углеродом с образованием хлоридов кремния, что иллюстрируется реакциями и уравнениями 2 и 5 (см. табл. I), свидетельствующими о низкой температуре термического разложения CSl_4 , если он присутствует во флюидной фазе.

Молибден. Как и в случае с кремнием галогениды молибдена в химической промышленности получают преимущественно хлорированием и фторированием оксидов молибдена при высоких температурах в присутствии потенциальных восстановителей. Реакции и уравнения 9-14 (см. табл. I) показывают принципиальную возможность реализации этих процессов при экстракции молибдена в форме галогенидов на магматическом и отчасти постмагматическом этапах. Экстрагирование молибдена из оксидов хлористым и фтористым водородом не представляется возможным (реакции и уравнения 15 и 16, см. табл. I).

Олово. Реакции и уравнения 17-22 (см. табл. I) свидетельствуют о принципиальной возможности экстрагирования олова в форме галогенидов при хлорировании и фторировании оксидов олова на магматическом и постмагматическом этапах в присутствии потенциальных восстановителей. Не исключается возможность экстракции олова в галогенидной форме при взаимодействии оксидов олова с хлористым и фтористым водородом при температурах, не превышающих соответственно 818 и 601°C (реакции и уравнения 24 и 25, см. табл. I).

Вольфрам. Одним из промышленных способов получения галогенидов вольфрама являются процессы хлорирования оксидов вольфрама в присутствии потенциальных восстановителей. Реакции и уравнения 26-29 (см. табл. I) свидетельствуют о сдвиге равновесия вправо, в направлении устойчивости галогенидов вольфрама. Реакция и урав-

Т а б л и ц а I. Реакции и соответствующие им уравнения констант равновесия, описывающие процессы образования галогенидов кремния, молибдена, олова, золота, платины и др. элементов в магматогенных системах

№ п/п	Реакция	Уравнение	Равновесная температура, °C
I	2	3	4
1.	$\text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{C} = \text{SiCl}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_T = 2,18 + \frac{7735}{T}$	
2.	$\text{SiO}_2 + \text{CCl}_4 = \text{SiCl}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_T = 14,79 + \frac{517}{T}$	
3.	$\text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2 = \text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -2,58 + \frac{12528}{T}$	
4.	$2\text{SiO}_2 + 4\text{Cl}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{SiCl}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -4,94 + \frac{16410}{T}$	
5.	$\text{CCl}_4 = 2\text{Cl}_2 + \text{C}$	$\lg K_T = 7,44 - \frac{5395}{T}$	452
6.	$\text{SiO}_2 + 4\text{HCl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -4,04 - \frac{9390}{T}$	
7.	$\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 + \text{C} = \text{SiF}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_T = 1,31 + \frac{54506}{T}$	
8.	$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -3,65 + \frac{2741}{T}$	478
9.	$\text{MoO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2 = \text{MoCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -9,44 + \frac{13947}{T}$	1204
10.	$\text{MoO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{C} = \text{MoCl}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_T = -4,59 + \frac{9221}{T}$	1736
11.	$2\text{MoO}_2 + \text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 = 2\text{MoCl}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -9,96 + \frac{19248}{T}$	1659
12.	$\text{MoO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{C} = \text{MoCl}_2 + \text{CO}_2$	$\lg K_T = 2,87 + \frac{1533}{T}$	
13.	$\text{MoO}_2 + \text{CCl}_4 + \text{H}_2 = \text{MoCl}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$	$\lg K_T = 16,5 + \frac{3906}{T}$	
14.	$\text{MoO}_2 + 3\text{F}_2 + \text{C} = \text{MoF}_6 + \text{CO}_2$	$\lg K_T = -6,48 + \frac{73552}{T}$	
15.	$\text{MoO}_3 + 6\text{HF} = \text{MoF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -10,58 - \frac{4627}{T}$	
16.	$\text{MoO}_3 + 6\text{HCl} = \text{MoCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -12,88 - \frac{10634}{T}$	
17.	$\text{SnO} + \text{F}_2 + \text{C} = \text{SnF}_2 + \text{CO}$	$\lg K_T = 2,45 + \frac{25454}{T}$	
18.	$\text{SnO} + \text{F}_2 + \text{H}_2 = \text{SnF}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -4,63 + \frac{32335}{T}$	
19.	$\text{SnO} + \text{Cl}_2 + \text{C} = \text{SnCl}_2 + \text{CO}$	$\lg K_T = 2,67 + \frac{8590}{T}$	
20.	$\text{SnO} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2 = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -4,4 + \frac{15471}{T}$	

I	2	3	4
21.	$\text{SnO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{C} = \text{SnCl}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_T = -1,86 + \frac{16980}{T}$	
22.	$\text{SnO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = \text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -4,24 + \frac{9030}{T}$	
23.	$\text{SnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -3,2 + \frac{9993}{T}$	
24.	$\text{SnO} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -5,31 + \frac{5796}{T}$	818
25.	$\text{SnO} + 2\text{HF} = \text{SnF}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -4,68 + \frac{4090}{T}$	601
26.	$\text{WO}_3 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2 = \text{WCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -9,8 + \frac{15032}{T}$	1261
27.	$\text{WO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2 = \text{WCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -9,63 + \frac{10439}{T}$	811
28.	$2\text{WO}_3 + 6\text{Cl}_2 + 3\text{C} = 2\text{WCl}_6 + 3\text{CO}_2$	$\lg K_T = -5,03 + \frac{15888}{T}$	
29.	$\text{WO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{C} = \text{WCl}_4 + \text{CO}_2$	$\lg K_T = -4,76 + \frac{5735}{T}$	932
30.	$\text{WO}_2 + 4\text{HCl} = \text{WCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -6,6 - \frac{8835}{T}$	
31.	$\text{Au} + 0,5\text{F}_2 = \text{AuF}$	$\lg K_T = -2,91 + \frac{3947}{T}$	1083
32.	$\text{Au} + \text{F}_2 = \text{AuF}_2$	$\lg K_T = -7,2 + \frac{12500}{T}$	1463
33.	$\text{Au} + 2,5\text{F}_2 = \text{AuF}_3$	$\lg K_T = -10,41 + \frac{21930}{T}$	1833
34.	$\text{Au} + 1,5\text{Cl}_2 = \text{AuCl}_3$	$\lg K_T = -10,13 + \frac{6206}{T}$	340
35.	$\text{Au} + \text{Cl}_2 = \text{AuCl}_2$	$\lg K_T = -6,36 + \frac{3969}{T}$	351
36.	$\text{Au} + 0,5\text{Cl}_2 = \text{AuCl}$	$\lg K_T = -3,1 + \frac{1842}{T}$	303
37.	$\text{Au}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{AuCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -14,7 + \frac{50614}{T}$	
38.	$\text{Au}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AuCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -16,17 + \frac{21236}{T}$	1040
39.	$\text{Pt} + 0,5\text{Cl}_2 = \text{PtCl}$	$\lg K_T = -3,34 + \frac{2851}{T}$	580
40.	$\text{Pt} + \text{Cl}_2 = \text{PtCl}_2$	$\lg K_T = -7,05 + \frac{6360}{T}$	629
41.	$\text{Pt} + 1,5\text{Cl}_2 = \text{PtCl}_3$	$\lg K_T = -12,15 + \frac{9430}{T}$	503
42.	$\text{Pt} + 2\text{Cl} = \text{PtCl}_4$	$\lg K_T = -14,82 + \frac{11621}{T}$	511
43.	$4\text{FeO} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2 + \text{FeFe}_2\text{O}_4$	$\lg K_T = -9,84 + \frac{20543}{T}$	

I	2	3	4
44.	$2\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 5\text{Cl}_2 + 2\text{C} = 2\text{SiCl}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CO}_2$	$\lg K_T = -10,89 + \frac{28873}{T}$	
45.	$\text{FeO} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -6,48 + \frac{6969}{T}$	802
46.	$2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 + \text{C} = 4\text{CuCl} + \text{CO}_2$	$\lg K_T = -4,46 + \frac{31327}{T}$	
47.	$2\text{CuO} + 2\text{Cl}_2 + \text{C} = 2\text{CuCl}_2 + \text{CO}_2$	$\lg K_T = -5,43 + \frac{27599}{T}$	
48.	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -5,53 + \frac{8351}{T}$	1237
49.	$\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -6,02 + \frac{6487}{T}$	804
50.	$\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -6,35 + \frac{6586}{T}$	764
51.	$\text{PbO} + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -6,16 + \frac{10408}{T}$	1397
52.	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -6,17 + \frac{14732}{T}$	
53.	$\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -5,91 + \frac{11467}{T}$	
54.	$\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -6,19 + \frac{24329}{T}$	
55.	$\text{K}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\lg K_T = -6,03 + \frac{29741}{T}$	

нение 30 (см. табл. I) указывают на устойчивость оксидов вольфрама в присутствии хлористого водорода в широком интервале температур, вплоть до магматических.

Таким образом, судя по представленному материалу, нетрудно прийти к выводу о том, что в относительно сухих системах на магматическом этапе в условиях термической неустойчивости галогенидов водорода и углерода, а также простых углеводородов создаются необходимые предпосылки для экстракции из оксидов даже таких элементов как кремний, молибден, олово и вольфрам, не говоря уже о элементах, относящихся к халькофилам. Выявленная закономерность, как это будет показано ниже, предопределяя обогащение флюидной фазы галогенидами пороодо- и рудообразующих элементов, играет одну из главных ролей при формировании рудных месторождений на водном геохимическом барьере.

Обогащение магматической камеры галогенидами, как продуктами термического разложения фтористого и хлористого водорода при наличии в системе потенциальных восстановителей (C , H_2 , CH_4 и т.д.) — одно из важных условий, предопределяющих процессы экстракции самородных элементов из силикатной матрицы в форме галогенидов. На примере золота и платины (см. табл. I, реакции и уравнения 31–42) можно убедиться в эффективности процессов фторирования и хлорирования в выщелачивании золота и платины на магматическом и постмагматическом этапах, приводящем к обогащению флюидной фазы (жидкость, пар) галогенидами этих элементов.

Сидеро- и халькофильные элементы в процессе фторирования и хлорирования силикатной матрицы также активно экстрагируются в форме галогенидов. Примером этому могут служить реакции и уравнения 43, 44, 46 и 47 (см. табл. I), свидетельствующие о смещении равновесия реакций вправо, в направлении устойчивости галогенидов железа и меди. При этом (см. реакции и уравнения 43 и 44, табл. I) не исключается возможность активизации процессов ферритизации силикатных расплавов, приводящих к обогащению системы ферритной фазой (Павлов, 1983).

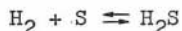
Помимо этого выщелачивание сидерофильных и халькофильных, а также щелочных и щелочноземельных элементов активно осуществляется в результате взаимодействия оксидной матрицы с хлористым и фтористым водородом в широком интервале температур. В табл. I на примере железа, меди, цинка, свинца, серебра, кальция, натрия и калия (реакции и уравнения 45, 48–55) показана принципиальная возможность процессов их экстрагирования хлористым водородом в широком интервале температур, вплоть до магматических, приводящих к обогащению флюидной фазы галогенидами (в данном случае хлоридами) сидерофильных, халькофильных, щелочноземельных и щелочных элементов. При этом, как следует из приведенных данных, снижение температуры активизирует экстракционные процессы. Принимая во внимание данную закономерность, в соответствующих главах будут предложены варианты формирования рудных месторождений, учитывающие миграцию рудных и петрогенных элементов в галогенидной форме.

В классе магматогенных рудных месторождений скопления сульфидных минералов представляют собой одну из наиболее распространенных и важных минеральных парагенетических ассоциаций, определяющих научно-познавательную и практическую ценность объекта.

Именно поэтому анализ поведения серы в магматогенных рудообразующих процессах представляется одним из важных и необходимых условий при построении физико-химических моделей формирования рудных месторождений. Ниже остановимся на анализе поведения элементов группы серы (сера, селен, теллур) применительно к условиям магматогенного рудообразования. Частично этот вопрос о поведении серы при формировании гидротермальных рудных месторождений, а также на магматическом этапе автором с учетом обширного литературного материала разбирался и ранее (Павлов, 1976, 1979). В данной работе подчеркнем лишь некоторые специфические свойства этих элементов и их соединений, представляющих экстракцию и концентрирование рудных элементов в зависимости от физико-химических условий эволюционирующей магматогенной рудообразующей системы.

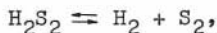
Как следует из КХЭ (1965), сера имеет четыре стабильных изотопа — s^{32} (95 %), s^{33} (0,76 %), s^{34} (4,22 %) и s^{36} (0,01 %). Температура плавления "естественной" серы — 103,4–114,5 °C, кипения 444,6 °C; в интервале 800–1400 °C она состоит из двухатомных молекул S_2 .

При температуре 150–200 °C сера непосредственно соединяется с водородом с образованием сернистого водорода — H_2S . Известно, что реакция



легко обратима и выше 350 °C сдвинута в сторону разложения H_2S . Температура плавления сернистого водорода — 85,6 °C, кипения — 60,38 °C. Как уже подчеркивалось, термическая диссоциация H_2S начинается выше 350 °C, а при 1690 °C H_2S полностью разлагается. Известны полисульфиды (или сульфаны) общей формулы H_2S_n , характеризующиеся малой устойчивостью.

С углеродом сера реагирует при 800–900 °C с образованием сероуглерода CS_2 . Равновесная температура термического разложения полисульфидов, судя по реакции

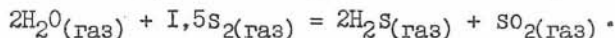


для которой

$$\lg K_T = 5,2 - \frac{5933}{T},$$

достаточно велика и достигает 866 °C. При наличии в системе паров

воды газобразная сера, диспропорционируя, предопределяет появление в системе сернистого водорода и двуокиси серы



Для данной реакции

$$\lg K_T = -3,56 + \frac{1289}{T} .$$

Отсюда нетрудно видеть, что равновесие реакции достигается при 89 °С. Дальнейшее повышение температуры стабилизирует устойчивость паров серы и воды.

Сернистый водород, как сильный восстановитель, взаимодействуя с жидкой водой, лишь при определенных температурах и давлениях подвергается окислению, генерируя трехокись серы и водород по схеме



Для нее

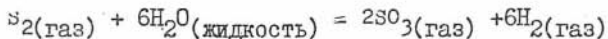
$$\lg K_T = 19,7 - \frac{25618}{T} .$$

Отсюда следует, что только повышение температуры до 1002 °С и выше заметно активизирует окисление H_2S и синтез SO_3 , который, мигрируя в обводненные ореолы магматических тел, генерирующих сульфидную составляющую, будет способствовать формированию зон сернокислотного выщелачивания. Наличие свободного кислорода, растворенного в подземных водах, способствует более полному окислению сернистого водорода, но при более низких температурах, интенсифицируя формирование зон сернокислотного выщелачивания во внешних и внутренних ореольных зонах интрузий, а также в пределах вулканических построек (Павлов, 1976; Карпов, Павлов, 1976 и др.).

Окисление паров, а также жидкой и твердой серы принципиально важно для изучения геохимической истории серы и ее роли в рудообразующих процессах. Для этого проанализируем ряд эмпирических реакций с расчетом констант равновесия этих реакций с целью установления температурных границ устойчивости некоторых газовых смесей.

Взаимодействие паров серы с жидкообразной водой.

Согласно схеме



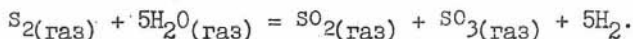
и соответствующего ей уравнения равновесия

$$\lg K_T = 34,98 - \frac{42226}{T}$$

(вплоть до температуры 933 °С) следует ожидать сохранения устойчивости паров элементарной серы и воды. И лишь дальнейшее повышение температуры, способствуя смещению равновесия вправо, приводит к окислению паров серы и появлению в составе газовой смеси трюоксида серы и свободного водорода.

Взаимодействие паров серы и паров воды.

В случае появления в системе двух- и трюоксида серы равновесная реакция приобретает вид

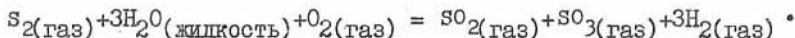


Для нее

$$\lg K_T = -0,35 - \frac{20611}{T}.$$

Расчеты по уравнению свидетельствуют об инертности паров серы и воды по отношению друг к другу во всем реальном диапазоне температур магматогенных рудных месторождений. Можно лишь предполагать, что при дегазации из системы водорода нельзя исключать частичное протекание данной реакции с генерацией незначительных количеств SO_2 и SO_3 .

Взаимодействие вод поверхностного формирования, содержащих кислород воздуха, с парами серы.



Для данной реакции уравнение равновесия имеет вид

$$\lg K_T = 0,28 - \frac{1898}{T},$$

что свидетельствует о сдвиге равновесия вправо, указывая на высокую интенсивность процесса окисления паров серы на водном геохимическом барьере с учетом влияния растворенного кислорода.

Взаимодействие поверхностных азрированных вод с самородной серой (твердое).

Подобное взаимодействие может быть проиллюстрировано следующей реакцией



Для нее

$$\lg K_T = 22,04 - \frac{8567}{T}.$$

Отсюда при равных летучестях газов равновесная температура реакции не превышает 116 °С. Более высокие температуры сдвигают равновесие реакции вправо, свидетельствуя о преобладании в системе окисленных форм серы, растворение которых в воде предопределяет высокую кислотность растворов в зоне взаимодействия. Ответная реакция среды – формирование зоны осветленных (отбеленных) пород, как продукта сернокислотного выщелачивания вмещающих систему пород.

Таким образом, судя по представленным материалам и предварительным физико-химическим расчетам равновесных ассоциаций, необходимо подчеркнуть следующие специфические особенности поведения серы в магматогенных флюидных системах:

1. При температурах, превышающих 450 °С, сернистый водород интенсивно разлагается с обогащением флюидной системы свободным водородом и парами серы.

2. При температурах 350 °С и ниже (вплоть до 115 °С) нульвалентная сера сохраняет способность к миграции в жидкообразном состоянии.

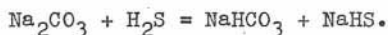
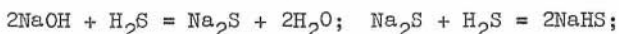
3. При температурах, превышающих температуру кипения воды и серы, их взаимодействие не приводит к сколько-нибудь заметному обогащению системы двуокисью серы и сернистым водородом, что свидетельствует о возможности совместной миграции паров воды и серы.

4. Сернистый водород в присутствии воды устойчив в широком интервале температур, вплоть до магматических, частично термически разлагаясь на свободный водород и нульвалентную серу.

5. Окисление сернистого водорода и паров серы активируется на водном геохимическом барьере при наличии в воде растворенного кислорода с генерацией двух- и трехоксида серы, растворение которых в воде заметно повышает кислотность системы, этим самым интенсифицируя формирование зон сернокислотного выщелачивания.

Помимо вышеупомянутых форм серы, которые могут участвовать в различных минералообразующих системах, следует иметь в виду,

что в природных условиях существует еще целая группа соединений серы, устойчивых в широком интервале температур и давлений. В частности, известно, что сера с углеродом активно реагирует при 800–900 °С с образованием сероуглерода CS_2 и сероокиси углерода COS в присутствии оксидов породообразующих минералов. Знаем, что в водосодержащих системах (гидротермальные системы) сероводородная кислота, взаимодействуя с гидроокисями щелочных металлов, образует как средние сульфиды, так и гидросульфиды по схемам (КХЭ, 1965).



Лабораторные условия получения H_2S действием H_2SO_4 на FeS или другие сульфиды легко реализуются в природных условиях как в зонах окисления сульфидных месторождений, так и в пределах вулканических построек, материал которых первоначально был подвергнут процессам сульфидизации с переводом железа силикатов в сульфидную форму. Этот процесс неоднократно изучался автором в пределах вулканических построек Курильских островов и Камчатского полуострова.

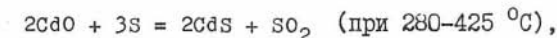
Карбонилсульфид формулы COS может возникать в газовой фазе магматогенных систем при взаимодействии паров серы и окиси углерода. Данная реакция активно протекает уже при температурах, превышающих 350 °С. Однако при температурах магматического процесса вероятнее всего идет диспропорционирование COS с образованием более устойчивых соединений CO_2 и CS_2 .

И, наконец, существует класс соединений – сульфанов общей формулы H_2S_n . Как следует из КХЭ (1965), в индивидуальном состоянии выделены сульфаны до H_2S_8 . Под действием окислителей и тепла эти соединения легко разлагаются с выделением серы (S). Важная роль отводится этим соединениям при формировании солевого состава гидротерм и рудообразовании при умеренно низких температурах (Павлов, 1976).

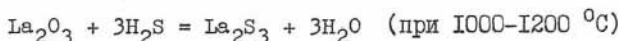
Сульфидная сера является одним из главных минералообразующих элементов магматогенных рудообразующих систем. Сульфиды, являясь соединениями серы с электроположительными элементами главным образом с металлами, а также с неметаллами, более электропо-

ложительными, чем сера, обычно рассматриваются как соли сероводородной кислоты, хотя они могут быть получены самыми различными способами и в широком интервале температур. Известные в промышленности способы получения сульфидов в той или иной степени могут быть реализованы и в природных условиях (КХЭ, 1965). Так, например, известен способ получения сульфидов путем непосредственного взаимодействия металлов с серой, который, в зависимости от сродства к сере, реализуется либо при обычной температуре (сульфиды щелочных металлов), либо при нагревании (сульфиды переходных металлов).

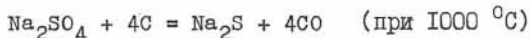
Распространенным способом получения сульфидов, реализуемым в природных условиях, как нам представляется (Павлов, 1979), является их образование либо путем восстановления окислов серой, например,



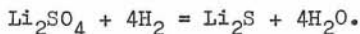
либо путем взаимодействия окислов с сернистым водородом и сероводородом по схемам



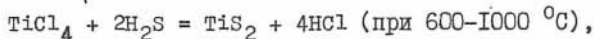
Известны также способы получения сульфидов путем восстановления сульфатов при нагревании с углем



или при продувке системы водородом



Вероятно, в природных условиях скопления сульфидов могут быть обязаны своим происхождением как взаимодействию различных солей с H_2S , например,



так и действию H_2S на гидроокиси и кислые растворы (сульфиды As, Sb, Sn, Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd), а также осаждению сернистым аммонием из растворов сульфидов (Zn, Mn, Co, Ni, Fe, Ст, Al). И, наконец, не исключается возможность обогащения рудообразующих

систем полисульфидами путем сплавления нормальных сульфидов с серой, между гидросульфидами и серой, что прежде всего характерно для металлов с невысокими первыми ионизационными потенциалами (щелочные металлы, а также Ca, Sr, Ba и др.) (КХЭ, 1965).

Следует подчеркнуть, что в природных условиях образование сульфидов путем восстановления оксидов нульвалентной серой и при взаимодействии галогенидов с сернистым водородом приводит не только к обособлению сульфидов, но и способствует обогащению системы такими кислотными компонентами, как SO_2 , SO_3 и HCl , растворение которых в водосодержащем флюиде, формируя кислые водные растворы, будет приводить к образованию в ореолах сульфидных залежей зон окolorудных измененных пород, представленных кислотными метасоматитами.

Анализируя физические свойства сульфидов, следует подчеркнуть, что в зависимости от металла температуры плавления и разложения сульфидов варьируют в широком интервале значений, характеризуясь высокой термической устойчивостью. В целом же основная масса рудообразующих сульфидов может быть переведена в жидкообразное состояние при температурах, отвечающих температурам силикатных расплавов, что наглядно представляет табл.2 (КХЭ, 1965).

Судя по приведенным данным, в магматогенных сульфидсодержащих системах (в связи с высокой плотностью рудообразующих сульфидов и их умеренными температурами плавления в процессе дифференциации сульфидно-силикатной жидкости с учетом ликвационного механизма) следует ожидать расщепления гомогенной жидкости на сульфидную и силикатную, что при последующей их кристаллизации должно привести к формированию сульфидных залежей, комагматов рудно-магматических комплексов (Павлов, 1979).

Селен, как следует из КХЭ (1965), имеет шесть стабильных изотопов. Следы его присутствуют во многих природных сульфидах (железном колчедане, медном колчедане, цинковой обманке). Чистые селеновые минералы редки. Описан самородный селен.

Температуры плавления и кипения селена значительно превышают таковые для серы и достигают $217-685^{\circ}C$ соответственно.

Как и сера селен в химических соединениях проявляет валентность +6, +4 и -2. И хотя галогениды селена весьма разнообразны в природных рудообразующих системах, важное значение имеют такие соединения, как селенотелурод CSe_2 и селеноводород H_2Se . Послед-

Т а б л и ц а 2. Физические свойства некоторых сульфидов металлов

Сульфид	Плотность, г/см ³	T _{плавл.} , °C	Сульфид	Плотность г/см ³	T _{плавл.} , °C
Na ₂ S	1,86	919	FeS ₂	4,87	697*
K ₂ S	1,80	835	BS ₃	1,55	310
Cu ₂ S	5,60	1130	SiS ₂	1,70	1090
CuS	4,60	220	P ₄ S ₃	2,11	172
ZnS	4,10	842	As ₂ S ₂	3,50	321
CdS	4,82	1900	As ₂ S ₃	3,43	310
HgS	7,93	1475	SnS	5,08	880
BaS	4,25	1200	Sb ₂ S ₃	4,50	546
MoS ₂	4,80	1185	PbS	7,50	1110
FeS	4,79	1190	Bi ₂ S ₃	7,40	685*

* Температура разложения

ний при нагревании выше 300 °C заметно диссоциирует на элементы, что позволяет предполагать присутствие селена в магматогенных рудообразующих системах в виде паров и в форме H₂Se.

Теллур имеет восемь стабильных изотопов. В природе наиболее распространены теллуриды золота, серебра и висмута. При плотности 6,25 г/см³ теллур плавится при 449,8 °C и кипит при 990 °C, заметно отличаясь по этим физическим свойствам как от серы, так и от селена. Пары теллура двухатомны. В соединениях он проявляет ту же валентность, что сера и селен (+6, +4, -2). Теллур легко реагирует с галогенами, существуя, в зависимости от температуры, в твердом, жидком состоянии и в виде паров этих соединений.

В связи с тем, что теллуридоводород быстро разлагается уже при 0 °C, а влага ускоряет этот процесс, следует предположить, что в природных магматогенных рудообразующих системах теллур, вероятнее всего, присутствует преимущественно в виде жидкости и паров, а также в виде различных галогенидов.

Теллуриды металлов и "полуметаллов", являясь аналогами сульфидов и селенидов, имеют (за редким исключением) достаточно высокие температуры плавления (700-1000 °C), что и определяет их

присутствие преимущественно в магматогенных рудных месторождениях, для которых предполагается ликвационный механизм их образования. В свою очередь, относительно низкие температуры плавления полителлуридов (например, для Na_3Te $T_{\text{пл}} = 348^\circ\text{C}$; для Na_3Te_7 $T_{\text{пл}} = 435^\circ\text{C}$) дадут возможность отвести им определенную рудообразующую роль на постмагматическом этапе с участием солевых расплавов и высокотемпературных гидротермальных рудообразующих систем.

Анализ поведения серы, а также селена и теллура в различных химических реакторах достаточно убедительно свидетельствует о том, что данные элементы, а в особенности сера, должны играть важную роль в формировании солевого состава магматогенных рудообразующих флюидов. Именно режим серы на магматическом и постмагматическом этапах, определяемый свойствами этого элемента и его соединений, приобретает первостепенное значение. В настоящее время представляется возможным детализировать некоторые аспекты экстракционных процессов с учетом существования во флюидной фазе различных форм серы и ее соединений.

Применительно к магматогенным системам следует прежде всего акцентировать внимание на термической неустойчивости H_2S и COS , приводящей к обогащению магматогенных флюидных систем нульвалентной газообразной серой, а также на устойчивости сероуглерода в широком интервале температур вплоть до магматических. Именно термическая неустойчивость сернистого водорода и карбонилсульфида при общей устойчивости к термическому разложению большой группы сульфидов может служить свидетельством высокой активности нульвалентной серы, прежде всего газообразной, в процессах экстракции и концентрирования металлов в сульфидной форме. Судя по представленным ниже расчетам, следует обратить внимание на возможность протекания реакций взаимодействия газообразной серы как с самородными элементами, так и с целым рядом оксидов рудных элементов, как на собственно магматическом, так и на постмагматическом этапах. Рассмотрим эти взаимодействия на примере таких рудных элементов, которые существуют в природных условиях в самородной, оксидной и сульфидной формах (табл. 3).

Итак, судя по полученным уравнениям I-6 (см. табл.3), процессы сульфидирования газообразной серой, также как и процессы хлорирования и фторирования, предопределяя процессы селективной

Т а б л и ц а 3. Реакции и соответствующие им уравнения констант равновесия, описывающие процессы образования некоторых сульфидов в магматогенных системах в присутствии газообразной серы и CS_2

№ п/п	Реакция	Уравнение	Равновесная температура, °C
1	$2Ag + 0,5S_2 = Ag_2S$	$lgK_T = -2,61 + \frac{4905}{T}$	
2	$Fe + 0,5S_2 = FeS$	$lgK_T = -4,36 + \frac{8610}{T}$	
3	$Cu + 0,5S_2 = CuS$	$lgK_T = -4,33 + \frac{6149}{T}$	1147
4	$2Cu + 0,5S_2 = Cu_2S$	$lgK_T = -3,25 + \frac{7530}{T}$	
5	$Pt + 0,5S_2 = PtS$	$lgK_T = -5,37 + \frac{7640}{T}$	1149
6	$Pt + S_2 = PtS_2$	$lgK_T = -10,41 + \frac{12430}{T}$	921
7	$2FeO + 1,5S_2 = 2FeS + SO_2$	$lgK_T = -4,92 + \frac{8228}{T}$	1399
8	$2NiO + 1,5S_2 = 2NiS + SO_2$	$lgK_T = -3,49 + \frac{9114}{T}$	
9	$2CoO + 1,5S_2 = 2CoS + SO_2$	$lgK_T = -3,54 + \frac{9289}{T}$	
10	$2CuO + 1,5S_2 = 2CuS + SO_2$	$lgK_T = -1,98 + \frac{14890}{T}$	
11	$FeO + CuO + 1,5S_2 = CuFeS_2 + SO_2$	$lgK_T = -3,67 + \frac{12805}{T}$	
12	$C + S_2 = CS_2$	$lgK_T = -3,53 + \frac{1004}{T}$	
13	$2CuO + CS_2 = 2CuS + CO_2$	$lgK_T = -5,4 + \frac{26371}{T}$	
14	$2FeO + CS_2 = 2FeS + CO_2$	$lgK_T = -1,07 + \frac{9932}{T}$	

экстракции ряда самородных металлов, присутствующих в пределах силикатной матрицы в магматическом очаге, могут протекать достаточно интенсивно в широком интервале температур, что осуществляется путем перевода этих элементов в сульфидную форму. Характерно, что температуры плавления новообразованных сульфидных минералов при общей термической устойчивости основной массы сульфидов, как правило, не превышают температур плавления основной массы изверженных горных пород. И если в приведенном примере плавление

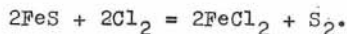
сульфида серебра начинается при температуре 842°C , то температура плавления одного из сульфидов меди (Cu_2S) не превышает 1130°C , а сульфида железа (FeS) — 1190°C (КХЭ, 1965). Поэтому миграция рудных элементов в виде сульфидного расплава, обладающего пониженной по сравнению с силикатными расплавами вязкостью, вероятнее всего, предопределяет возможность концентрирования металлов, в том числе и платиновой группы, преимущественно в тех зонах интрузивных массивов, в пределах которых происходит обособление сульфидной минерализации. Ниже данная закономерность на конкретных примерах будет проанализирована более подробно.

Помимо этого обращают на себя внимание реакции 7–II и соответствующие им уравнения (см. табл.3), описывающие процессы взаимодействия газообразной серы с окислами рудных элементов, также приводящие к появлению в пределах материнской интрузии сульфидных соединений на общем фоне обогащения газовой фазы двуокисью серы.

И, наконец, реакции I2–I4 (см. табл.3) иллюстрируют (при наличии в газовой фазе дисульфида углерода, устойчивого в широком интервале температур) еще один из вариантов процесса сульфидизации оксидной матрицы с переводом металлов оксидов в сульфидную форму с обогащением газовой фазы двуокисью углерода.

Таким образом, подводя итоги рассмотрения основных причин формирования солевого состава магматогенного рудообразующего флюида, следует акцентировать внимание на важной роли процессов хлорирования, фторирования и сульфидирования матрицы материнской интрузии газообразными хлором, фтором и серой, которые, являясь продуктами термического разложения водородных соединений этих элементов, должны составлять основной фон компонентного состава газовой фазы рудно-магматической системы. Однако в случае активного протекания процессов сульфидирования с появлением в системе сульфидов как жидкообразных, так и в виде продуктов кристаллизации сульфидного расплава, возникает вопрос о форме нахождения галоидов, галогенидов и газообразной серы при температурах, превышающих температуры плавления и кипения как галогенидов, так и элементарной серы. Для решения этого вопроса рассмотрим некоторые равновесные соотношения в системе в случае хлорирования матрицы, содержащей в своем составе сульфиды ряда металлов. Так, например, реакция хлорирования сульфида железа может быть пред-

ставлена в следующем виде



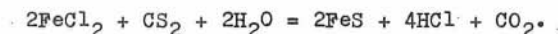
Для нее уравнение равновесия имеет вид

$$\lg K_T = -5,4 + \frac{18614}{T}.$$

Анализируя его, отмечаем смещение равновесия вправо, в направлении устойчивости галогенидов железа и элементарной серы в газовой фазе в широком интервале температур, вплоть до магматических. Реакции и уравнения подобного рода могут быть получены для большой группы металлов, сродство которых к галоидам превышает сродство этих металлов к сере. Выявленная закономерность позволяет акцентировать внимание исследователей на возможности совместного накопления во флюидной фазе магматогенных систем (с последующей миграцией в зоны рудоотложения) как галогенидов металлов, так и газообразной серы при условии существования во внутренних и внешних ореолах материнских интрузий таких температурных градиентов, которые могли обеспечивать их совместное существование.

При этом следует подчеркнуть, что миграция рудообразующего флюида во внутренних и внешних ореолах материнских интрузий может быть реализована при наличии таких температурных градиентов, которые могли бы обеспечивать существование галогенидов металлов и элементарной серы в жидкообразной или газообразной форме при минимальном или полном отсутствии паров воды в рудообразующем флюиде. Данное обстоятельство, как это будет показано ниже на конкретных модельных примерах, лежит в основе рудообразующих процессов, ибо последующее с м е ш е н и е рудообразующего флюида с жидкообразной водой или взаимодействие с ее паровой фазой на водном геохимическом барьере с учетом реакций диспропорционирования серы ($\text{I, Ss}_2(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{жидк.}) = 2\text{H}_2\text{S}(\text{газ}) + \text{SO}_2(\text{газ})$) будут интенсифицировать не только процессы рудоотложения, но и процессы формирования гидротермальных, преимущественно кислых, растворов, под действием которых будут формироваться зоны околорудных изменений. Наличие в системе CS_2 служит дополнительным фактором, способствующим переводу металлов галогенидов в сульфидную форму на водном геохимическом барьере. На примере железа

эмпирические реакции этого процесса могут быть представлены в следующем виде



Появление в зоне смешения эндогенных термальных флюидов с вадозными водами таких продуктов реакции, как HCl , SO_2 и CO_2 , легко растворимых в воде, создает кислую реакцию синтезированным в зоне сульфидообразования водным растворам, взаимодействие которых с вмещающими породами обусловит формирование зоны кислотных метасоматитов. Наличие кремнийсодержащих галогенидов в эндогенных эманациях в зоне их смешения с вадозными водами в результате интенсификации процессов гидролиза обеспечит формирование не только кварцевых жил с самородным и сульфидным минералобразованием, но и образование ореола окварцевания во вмещающих породах.

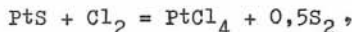
Однако, как показывают дальнейшие расчетные исследования, не все сульфидные образования охотно подвергаются процессам хлорирования с переводом металлов сульфидов в галогенидную форму. Так, например, хлорирование сульфида платины согласно реакции



для которой

$$\lg K_T = -3,34 - \frac{2561}{T},$$

не может привести к образованию двуххлористой платины, ибо равновесие реакции, судя по уравнению, сдвинуто влево. Существует вероятность синтеза четыреххлористой платины, но лишь до температур 149°C и ниже,



$$\lg K_T = -9,44 + \frac{3982}{T}.$$

Поэтому формирование двухуровневого платинового оруденения в базит-гипербазитовых плутонах (нижний - в зоне сульфидирования расплавов, верхний - в зоне смешения галогенидного флюида с вадозными водами) связано с процессами сульфидирования на магма-

тическом этапе, и с постмагматическими процессами, протекающими в апикальной уже закристаллизованной и обводненной части интрузива при разложении галогенидов платины и ее осаждение в самородной форме в результате смещения эндогенных эманаций с вадозными водами. Более детально вопросы поведения платины будут рассмотрены ниже в специальной главе.

Заканчивая обсуждение основных закономерностей формирования солевого состава эндогенных эманаций с учетом поведения галоидов и серы, следует обратить внимание на возможность конденсирования элементарной серы газовой фазы с образованием ее жидкой фазы. Данный процесс может быть реализован в случае смещения богатых летучими компонентами серы эндогенных эманаций с вадозными водами в приповерхностных условиях при резком перепаде температур. Именно конденсирование паров серы наряду с окислением сернистого водорода может привести к концентрированию серы в жидкой фазе. Примером этому может служить обнаруженный Г.А.Карповым (устное сообщение) в 1991 г. на дне Банного озера (кальдера вулкана Узон, Камчатка) под коркой твердой серы и рыхлых осадков резервуар жидкообразной серы.

В заключение, учитывая свойства элементов, акцентируем внимание на следующих главных закономерностях, предопределяющих формирование солевого состава эндогенных эманаций.

1. В формировании солевого состава рудных эманаций основополагающую роль играют процессы хлорирования и фторирования матрицы материнской интрузии.

2. На магматическом этапе процессы сульфидирования под действием паров серы обеспечивают экстракционные процессы, переводя самородные элементы и металлы оксидов в сульфидную форму.

3. Установлена возможность совместной миграции в эндогенном флюиде галогенидов металлов и нульвалентной серы, как производных хлорирования и фторирования сульфидов материнской интрузии при отсутствии в системе жидкой или газообразной воды.

4. Выявлена важная роль водного геохимического барьера, как зоны рудоотложения. Именно смешение эндогенного флюида и вод поверхностного формирования является главной причиной в образовании и локализации рудных месторождений с сульфидными парагенезисами, сопровождаемыми ореолами измененных пород вследствие генерации кислых растворов, как продуктов взаимодействия эманаций с

метеорными водами. В представленном варианте гидротермальные растворы являются продуктами взаимодействия эндогенных эманаций и вод поверхностного формирования в зоне их смешения.

В последующих главах, учитывая установленные закономерности на примерах поведения отдельных рудообразующих элементов, будут изложены результаты расчетных исследований на ЭВМ отдельных моделей формирования рудных месторождений.

КВАРЦ-ЗОЛОТОРУДНАЯ ФОРМАЦИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КВАРЦЕВЫХ ЖИД С ЗОЛОТОМ

Многочисленные исследования по формам переноса кремния и золота во флюидах, формирующих кварц-золоторудные малосульфидные месторождения, относятся прежде всего к решению вопроса о формах переноса этих элементов в гидротермальных растворах. При этом вполне естественно акцентировалось внимание на формах переноса кремния и золота в кислых (галогениды, галогенидные комплексы) нейтральных (оксидные, гидросульфидные комплексы) и щелочных (оксидные, тиосульфидные комплексы) растворах. Расчетные данные по этому вопросу, важные для анализа геохимической миграции золота в гидротермальных растворах, имеются у К.Краускопфа (Krauskopf, 1951), М.Пурба (Pourbaix, 1963), П.Клоке и В.Келли (Cloke, Kelly, 1964), Б.В.Некрасова (1963), А.Л.Павлова и Л.К.Павловой (1971) и др. Позднее, исходя из допущения о восстановительном характере рудоносных флюидов (Павлов, 1982) была предложена гипотеза о возможной роли элементоорганических соединений в формировании кварцево-золоторудных месторождений.

Однако реально во всех рассматриваемых случаях открытым оставался вопрос о формах миграции кремния и золота в магматогенном флюиде при отделении последнего от магматического очага, температура которого, естественно, значительно превышала критические температуру и давление водных растворов.

В настоящее время для моделирования поведения кремния и золота при формировании магматогенных кварц-золоторудных месторождений автором было акцентировано внимание на факте широкого участия галогенидов в составе магматогенных флюидов. При этом особое внимание уделено наличию средств кремния и золота к га-

логенидам, а также умеренно низких температур плавления и кипения галогенидов этих элементов (табл. 4).

Т а б л и ц а 4. Температуры плавления, кипения, возгонки и разложения самородного золота, галогенидов золота и кремния (по Уиксу, Блоку, 1965)

Соединение	Температура, К			
	плавления	кипения	возгонки	разложения
Au	1336	2980	-	-
AuF ₃	1000	-	-	-
AuCl	-	1600	-	-
AuCl ₂	-	-	-	460
AuCl ₃	561	700	-	-
SiF ₄	-	-	178	-
SiCl ₄	205	330	-	-
SiBr ₄	278	426	-	-
SiI ₄	349	561	-	-

Анализ данных таблицы свидетельствует о том, что в широком интервале температур, вплоть до магматических, не исключается возможность миграции в газообразном или жидком состоянии галогенидов как кремния, так и золота. При этом, как следует из реакции



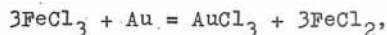
и соответствующего ей уравнения равновесия

$$\lg K_T = -16,17 + \frac{21236}{T},$$

рассчитанного с использованием уравнения Вант-Гоффа, равновесие реакции достигается при температуре 1313 К (1040 °С). А это означает, что по мере кристаллизации материнского интрузива золото сохраняет тенденцию к накоплению в галогенидсодержащем флюиде.

Свою подвижность галогениды трехвалентного золота в присут-

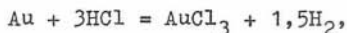
ствии галогенидов железа сохраняют вплоть до температуры 555,6 К (282,6 °C), что следует из реакции



для которой уравнение равновесия имеет вид

$$\lg K_T = 5,17 - \frac{2873}{T}.$$

О возможности обогащения золотом галогенидсодержащего флюида на постмагматическом этапе свидетельствует и анализ реакции



для которой уравнение равновесия имеет вид

$$\lg K_T = -28,22 + \frac{31465}{T}.$$

Равновесная температура, равная 1115 К (842 °C) свидетельствует об устойчивости галогенидов золота и о их подвижности в газовой фазе или солевом расплаве в рудообразующем флюиде на постмагматическом этапе.

Касаясь миграционных форм кремния на магматическом и постмагматическом этапах, следует акцентировать внимание на низких температурах плавления и кипения галогенидов этого элемента, что указывает на широкий температурный интервал миграции кремния в виде паров его галогенидов. Следует подчеркнуть, что в присутствии паров воды галогениды кремния легко гидролизуются с образованием диоксида кремния и соответствующей кислоты. Поэтому миграция кремния в галогенидных формах возможна лишь во флюидных системах, не содержащих паров воды. Реализация условий на магматическом и постмагматическом этапах, при которых возможна генерация галогенидов кремния при отсутствии паров воды, вероятно, не вызывает особых затруднений. В промышленности, например, тетрагидрид кремния получают хлорированием кремния, ферросилиция или смеси кремнезема с углем при высокой температуре.

Таким образом, если при кристаллизации материнского интрузива, обогащенного галогенидами кремния и золота, будет формироваться рудоносный флюид, то в силу его неравновесности с вмещающими породами, насыщенными метеорными водами, следует ожидать отложения кремнезема и золота в форме золотоносных кварцевых жил и неправильных залежей в свободном от минерального вещества про-

странстве. Подобный физико-химический механизм взаимодействия галогенидного флюида с обводненными вмещающими породами может быть в простейшем варианте смоделирован на ЭВМ с использованием программного комплекса "Селектор" (Карпов, 1985).

Постановка задачи. Газонасыщенный солевой (галогенидный) расплав или эманационная смесь паров галогенидов кремния и золота с углерод- и серосодержащими газами при взаимодействии в пределах вмещающих железо- и натрийсодержащих пород с вадозными водами формирует парагенезис кварц-золото+пирит. При этом возникающие в ореоле новообразованной залежи (жили) водные растворы характеризуются заметной кислотностью, предопределяя формирование зон кислотного выщелачивания, в той или иной степени отвечающие по своему составу березитам.

Вариант I. Модель равновесного взаимодействия типичного галогенидсодержащего с углерод- и серосодержащими газами флюида с вадозными водами в ореольных зонах материнского интрузива. Расчеты проводились по программе "Селектор" в двухфазной системе, учитывающей привнос минералообразующих компонентов в газовой фазе с учетом возможности участия железа и натрия из вмещающих пород:

1. Газовая фаза (CO_2 , O_2 , H_2 , H_2O , HCl , H_2S , SO_2 , SO_3 , SiCl_4 , AuCl_3).

2. Минеральная фаза (AuCl_3 , SiO_2 , Au , C , Na_2S , FeS_2 , FeSiO_3 , Na_2SiO_3 , NaCl).

Исходный химический состав модели задавался с учетом стехиометрических уравнений образования минеральных фаз и возможных компонентов газовой фазы. Полученные числовые характеристики исходного химического состава в целом соответствовали стехиометрии матрицы, состоящей из 9 независимых и 18 зависимых компонентов мультисистемы.

Как и следовало ожидать, в зоне взаимодействия магматогенного ювенильного флюида, содержащего компоненты в галогенидной форме (пар, жидкость) с горизонтами вадозных вод, насыщающих поровое пространство вмещающих пород при температурах 400 и 300 °C и давлении 100 бар, происходит формирование типичного кварц-золото-пиритового парагенезиса (табл. 5). При этом в связи с наличием в породах натрия в зоне взаимодействия флюида с вадозными водами не исключается возможность присутствия щелочных силикат-

Т а б л и ц а 5. Взаимодействие галогенидов кремния и золота с обводненными железо- и натрийсодержащими силикатными породами

Соединение	300 °С, 100 бар	400 °С, 100 бар
CO ₂	10 ^{I,04}	10 ^{I,04}
O ₂	10 ^{-34,76}	10 ^{-28,86}
H ₂	10 ^{-11,87}	10 ^{-9,7}
H ₂ O	10 ^{I,85}	10 ^{I,86}
HCl	10 ^{-17,27}	10 ^{-14,14}
H ₂ S	10 ^{0,45}	10 ^{0,45}
SO ₂	10 ^{I,14}	10 ^{I,13}
SO ₃	10 ^{-0,81}	10 ^{-0,93}
SiCl ₄	10 ^{-70,1}	10 ^{-60,3}
AuCl ₃	0,0	0,0
SiO ₂	6,0	6,0
Au	2,0	2,0
C	3,9 · 10 ⁻⁴	2,4 · 10 ⁻⁵
Na ₂ S	0,0	0,0
FeS ₂	2,0	2,0
FeSiO ₃	0,0	0,0
Na ₂ SiO ₃	2,0	2,0
NaCl	8,0	8,0

Примечание. Вариант I, ПК "Селектор", мольное кол-во вещества в фазах, парциальные давления газов - в барах.

ных (алюмосиликатных?) минералов при незначительной графитизации в зонах рудоотложения.

Таким образом, формирование кварцевых жил и залежей с золотом и пиритом при соблюдении модельных условий предопределяется прежде всего наличием специфического геохимического барьера, в роли которого в исследуемом варианте выступают вадозные воды, заполняющие поровое пространство во вмещающих оруденение породах.

Однако на этом моменте не заканчивается процесс формирования оруденения и окружающих измененных пород, ибо взаимодействие магматогенного флюида с вадозными водами должно привести при определенных термических и барических условиях к синтезу гидротермаль-

ных растворов с определенной величиной pH и окислительно-восстановительного потенциала. В упрощенном варианте этот процесс может быть смоделирован на примере взаимодействия тетраоксида кремния с водой.

Вариант II. Формирование зоны кислотного выщелачивания в ореоле кварцевых жил и залежей. Модель равновесного взаимодействия галогенидсодержащего с кремнием флюида, отделившегося от материнского интрузива, с вадозными водами. Программный комплекс "Селектор". Трехфазная мультисистема, учитывающая привнос галогенидов кремния в газовой фазе с учетом возможности участия кремния из вмещающих пород.

1. Водный раствор (O_2^0 , H_2^0 , $H_4SiO_4^0$, $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, SiO_4^{4-} , HCl^0 , Cl^- , OH^- , H^+ , H_2O).

2. Газовая фаза (O_2 , H_2 , H_2O , HCl , Cl_2 , $SiCl_4$).

3. Минеральная фаза (SiO_2).

Исходные данные модели задавались с учетом стехиометрических уравнений образования свободного кремнезема и возможных компонентов водного раствора и газовой фазы. Полученные числовые характеристики исходного химического состава в целом соответствовали стехиометрии матрицы, состоящей из 4 независимых и 18 зависимых компонентов. Результаты модельных расчетов приведены в табл. 6.

Анализ полученных решений, свидетельствует о том, что кремнийсодержащий галогенидный флюид при взаимодействии с водой в зоне смешения на водном геохимическом барьере претерпевает значительные изменения. Прежде всего гидролиз кремнийсодержащих галогенидов приводит к осаждению кремнезема, предопределяя формирование кварцевых жил, кварцевых залежей и зон окремнения. Параллельно с этим продукты реакций гидролиза и первичные компоненты флюида, растворяясь в воде, синтезируют в зоне смешения флюида с вадозными водами при температурах и давлениях ниже критических гидротермальные растворы с высокой кислотностью и определенными величинами окислительно-восстановительного потенциала. В растворе основными компонентами, как это следует из табл. 6, будут HCl^0 , Cl^- , H^+ при подчиненном количестве $H_4SiO_4^0$. Нетрудно предположить, а ранние исследования подтверждают это (Павлов, 1976; Карпов, Павлов, 1976), что водные растворы, обладая высокой кислотностью, должны весьма активно взаимодействовать с вме-

Т а б л и ц а 6. Взаимодействие кремнийсодержащего галогенидного флюида с водой в ореольных зонах рудных залежей

Соединение	200 °C, 100 бар	300 °C, 100 бар	374,13 °C, 100 бар
O ₂ ^o	0,0	0,0	0,0
H ₂	0,0	0,0	0,0
H ₄ SiO ₄ ^o	5,8·10 ⁻³	1,23·10 ⁻²	1,8·10 ⁻²
H ₃ SiO ₄ ^o	0,0	0,0	0,0
H ₂ SiO ₄ ²⁻	0,0	0,0	0,0
SiO ₄ ⁴⁻	0,0	0,0	0,0
HCl ^o	1,55	2,97	2,99
Cl ⁻	2,60	1,18	1,16
OH ⁻	4,6·10 ⁻¹²	2,65·10 ⁻¹¹	3,27·10 ⁻¹¹
H ⁺	2,60	1,18	1,16
H ₂ O ^o	55,51	55,51	55,51
O ₂	10 ⁻³⁵	10 ⁻²⁹	10 ⁻²⁸
H ₂	10 ⁻⁴⁷	10 ⁻³⁷	10 ⁻²⁹
H ₂ O	10 ⁻²⁵	10 ^{-20,6}	10 ⁻¹⁷
HCl	10 ⁻²⁷	10 ⁻²¹	10 ⁻¹⁶
Cl ₂	10 ⁻³⁰	10 ^{-24,4}	10 ^{-20,6}
SiCl ₄	10 ⁻⁵⁰	10 ⁻³⁹	10 ^{-30,4}
SiO ₂	0,994	0,988	0,982
pH	-0,33	0,22	0,64
Eh	0,95	0,78	0,55

Примечание. Вариант П, ПК "Селектор", мольное кол-во вещества в фазах, парциальное давление газов - в барах, величины Eh - в вольтах.

щающими породами, формируя осветленные зоны кислотного выщелачивания в зоне разгрузки флюида при его смешении с горизонтами подземных вод. Усложнение состава флюида с привнесом в зону смешения других кислотных компонентов, например, таких как SO₂ и SO₃ (см. табл.5), предопределяет еще большую интенсификацию и рост кислотного потенциала синтезируемых в зоне смешения гидротермальных растворов; а их нейтрализация вмещающими породами позволит получить более мощные зоны измененных пород, примером которых, вероятно, могут служить зоны березитизации, часто сопутствующие золотому оруденению.

СЕРЕБРО-КВАРЦЕВАЯ ФОРМАЦИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ФОРМИРОВАНИЯ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ С МИНЕРАЛАМИ СЕРЕБРА

Минералы серебра в образованиях кварцевого парагенезиса довольно часто встречаются в магматогенных месторождениях различных генетических типов и рудных формаций. В этом случае, как правило, месторождения, в составе парагенетических ассоциаций продуктивной стадии рудообразования которых встречались соединения серебра, относились к гидротермальным. Поэтому исследователи акцентировали внимание на процессах экстракции серебра из материнских интрузий или окружающих пород водными растворами, на формах переноса серебра в этих растворах и на основных причинах, влияющих на его осаждение в рудолокализирующих структурах и геохимических барьерах. Примером этому может служить ранняя статья автора (Павлов, 1971), в которой рассматривались термодинамические особенности поведения серебра и сопутствующих элементов при рудообразовании в зоне разгрузки рудообразующих гидротермальных систем. Полученные выводы, как представляется автору, достаточно полно описывали поведение серебра в гидротермальных системах, а сформированные парагенетические ассоциации удовлетворительно коррелировались с изменением во времени и пространстве таких основных параметров, как pH , Eh и активность компонентов рудообразующих растворов.

Однако при всей непротиворечивости и стройности предложенных вариантов эволюции сереброобразующих гидротермальных систем вопросы зарождения этих систем слабо аргументированы и решены в самом общем виде. Ниже, основываясь на результатах изучения сродства серебра к некоторым элементам и учитывая свойства соединений серебра и их поведение в температурном и барическом полях, представлялась возможность с помощью физико-химического моделирования

на простейших системах просмотреть поведение серебра на магматическом этапе в присутствии галогенидов и установить, что экстракции серебра, вероятнее всего, осуществляется в виде галогенидов, имеющих низкую температуру плавления и кипения, а отложение основного парагенезиса минералов серебра и кварца предпочтительнее всего осуществляется на водном геохимическом барьере. При этом взаимодействие рудообразующего флюида с вадозными метеорными водами в зоне их смешения приводит не только к разгрузке рудообразующего флюида, но и к формированию водного раствора, предопределяющего возникновение зон околорудных измененных пород. При подобном подходе гидротермальные растворы, являющиеся продуктами взаимодействия магматогенных флюидов с метеорными водами в зоне их смешения, могут быть в зависимости от температурного градиента сформированы как во внешнем, так и во внутреннем ореоле материнской интрузии. Однако во всех этих случаях встреча магматогенного рудообразующего флюида с метеорными водами является основной причиной не только рудоотложения, но и формирования агрессивных водных растворов, усиливающих процессы формирования рудных парагенетических ассоциаций и сопутствующих им зон кислотного выщелачивания. Рассмотрим эти вопросы более детально.

Для моделирования поведения серебра и кремния при формировании магматогенных серебро-кварцевых месторождений было акцентировано внимание на факте широкого участия галогенидов в составе магматогенных флюидов. Как и в случае с золотом (см. табл. 5) особое внимание было уделено наличию средства серебра к галоидам, а также умеренно низких температур плавления и кипения галогенидов серебра (табл. 7).

Сродство серебра к галогенидам более высокое нежели к кислороду. Это видно из следующей реакции и соответствующего уравнения:



$$\lg K_T = -6,17 + \frac{14732}{T}$$

Предварительные расчеты свидетельствуют, что действительно при любых температурах равновесие реакции сдвинуто вправо, в направлении устойчивости галогенидов серебра.

Присутствие в системе сероводорода при температурах ниже

Т а б л и ц а 7. Температуры плавления и кипения некоторых галогенидов серебра

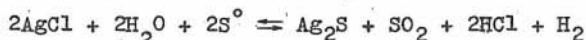
Соединение	Температура, °C		Соединение	Температура, °C	
	плавления	кипения		плавления	кипения
AgF	435	II47	AgCl	455	I564
AgF ₂	690	-	AgBr	430	-

204 °C сдвигает равновесие, судя по реакции



в направлении устойчивости галогенидов серебра. При температурах выше 204 °C в системе сохраняется устойчивость сульфидов серебра в присутствии хлористого водорода.

Однако в присутствии паров серы ситуация в системе меняется



на противоположную. Согласно уравнению

$$\lg K_T = -3,24 + \frac{1550}{T},$$

описывающему равновесные соотношения в изучаемой системе, равновесие реакции при температурах выше 250 °C сдвигается в направлении устойчивости галогенидов серебра в присутствии паров серы. Ниже 205 °C сохраняется устойчивость сульфидов серебра в условиях повышенной кислотности. Отсюда, учитывая низкие температуры плавления (95,6–II9,3 °C) и кипения (444,6 °C) серы и отвечающие этим величинам температуры плавления галогенидов серебра (430–455 °C), представляется возможным сделать вывод о совместной миграции галогенидов серебра и серы, состоящей из одноатомных (до 800 °C) и двухатомных (выше 800 °C) молекул в магматогенном рудообразующем флюиде.

Таким образом, если при кристаллизации материнского интрузива, содержащего галогениды кремния и серебра в присутствии сульфидной и нульвалентной серы, будет формироваться рудоносный флюид, то в силу его неравновесности с вмещающими породами сле-

дует ожидать отложения кремнезема и сульфидов серебра в форме серебро-кварцевых жил и залежей в свободных от минерального вещества пространствах. В простейшем варианте подобный механизм взаимодействия галогенидного флюида с обводненными вмещающими породами может быть промоделирован на ЭВМ по программе "Селектор".

В упрощенном варианте – это модель равновесного взаимодействия типичного галогенид- и серосодержащего флюида с вадозными водами в ореольных зонах материнского интрузива. Расчеты проводились в двухфазной системе, учитывающей привнос минералообразующих компонентов в газовой фазе.

1. Газовая фаза (O_2 , H_2 , H_2O , H_2S , HCl , $SiCl_4$).

2. Минеральная фаза с учетом возможности появления расплавов галогенидов ($NaCl$, Na_2S , $AgCl$, Ag_2S , SiO_2).

Как и в случае с золотом исходный химический состав модели задавался на основе стехиометрических уравнений образования минеральных фаз и возможных компонентов флюидной фазы. Числовые характеристики исходного химического состава в целом соответствовали стехиометрии матрицы, состоящей из 7 независимых и 11 зависимых компонентов мультисистемы.

Как следует из результатов физико-химического моделирования в зоне взаимодействия (смешения) магматогенного ювенильного флюида (пар, жидкость) с горизонтами вадозных вод следует ожидать формирования типичного серебро-кварцевого парагенезиса (табл.8). При этом характерно, что сульфиды серебра отлагаются преимущественно при температурах, не превышающих 205 °C.

Таким образом, формирование серебро-кварцевых жил при соблюдении модельных условий предопределяется, как мы видим, наличием специфического геохимического барьера, в роли которого в исследуемом варианте выступают вадозные воды, заполняющие поровое пространство во вмещающих оруденение породах.

Однако на данном моменте при обильной водонасыщенности вмещающих пород не может быть прекращено моделирование процесса взаимодействия магматогенного флюида с горизонтом грунтовых вод, ибо при смешении с метеорными водами не исключается возможность формирования в зоне минералообразования водного раствора со специфическими свойствами. Для решения этого вопроса рассмотрим один из вариантов модели равновесного взаимодействия рудообразующего флюида с вадозными водами с учетом трехфазности системы.

Т а б л и ц а 8. Взаимодействие (смешение) серебро- и серосодержащего галогенидного флюида с водой в ореольных зонах материнских интрузий (мольные кол-ва вещества в фазах)

Соединение	500 °C 100 бар	400 °C 100 бар	300 °C 100 бар	200 °C 100 бар
H ₂ O	0,26	0,399	0,477	0,499
H ₂ S	3,00	3,00	3,00	2,99
HCl	0,48	0,20	$4,59 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
SiCl ₄	0,130	0,199	0,238	0,250
NaCl	3,0	3,0	3,0	3,0
Na ₂ S	0,0	0,0	0,0	0,0
AgCl	3,0	3,0	3,0	3,0
Ag ₂ S	0,0	0,0	0,0	$3,6 \cdot 10^{-4}$
SiO ₂	1,87	1,80	1,76	1,75

1. Водный раствор (O_2^0 , H_2^0 , $H_4SiO_4^0$, $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, SiO_4^{4-} , HCl^0 , Cl^- , Ag^+ , $AgCl^0$, $AgCl_2^-$, H_2S^0 , HS^- , OH^- , H^+ , H_2O^0).

2. Газовая фаза (O_2 , H_2 , H_2O , HCl , $SiCl_4$, H_2S).

3. Минеральная фаза ($AgCl$, Ag_2S , SiO_2).

Исходные данные модели задавались с учетом стехиометрических уравнений образования минеральных фаз и компонентов водного раствора. Числовые характеристики исходного химического состава в целом соответствовали стехиометрии матрицы, состоящей из 6 независимых и 25 зависимых компонентов. Результаты расчетных исследований приведены в табл. 9.

Анализ результатов свидетельствует о том, что действительно, взаимодействие эндогенного флюида, содержащего галогениды кремния и серебра в равновесии с сульфидной серой, при смешении этого флюида с вадозными водами поверхностного формирования должно приводить не только к отложению кварца и аргентита, но и к синтезу ультракислого водного раствора, который на общем фоне снижения температуры (и давления) обеспечивает формирование зоны кислотного выщелачивания – зоны околорудных измененных пород. При этом следует подчеркнуть, что отложение парагенеза кварца-аргентит должно происходить лишь в том случае, если температура в

Т а б л и ц а 9. Взаимодействие галогенидных серебро- и кремний-содержащих флюидов с водой на водном геохимическом барьере, формирующие серебро-кварцевые жилы и зоны кислотного выщелачивания

Соединение	350 °C 350 бар	250 °C 250 бар	200 °C 200 бар
$H_4SiO_4^0$	0,02	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$6,45 \cdot 10^{-3}$
$H_3SiO_4^-$	$3 \cdot 10^{-11}$	$9,5 \cdot 10^{-12}$	$6,40 \cdot 10^{-12}$
HCl	2,80	4,06	2,80
Cl^-	0,87	1,84	3,30
Ag^+	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
$AgCl^0$	0,01	0,001	$4,3 \cdot 10^{-4}$
$AgCl_2^-$	0,46	0,114	0,0579
H_2S^0	1,04	0,105	0,029
HS^-	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
H_2O^0	55,51	55,51	55,51
AgCl	1,54	0,091	0,0
Ag_2S	0,0	0,90	0,97
SiO_2	0,98	0,99	0,99
P_2O_5	10^{-80}	10^{-89}	10^{-63}
pH^2	0,35	-0,11	-0,48
En	0,70	0,34	0,92

Примечание. Мольные кол-ва вещества в фазах, пересчитанные на 1 кг H_2O .

системе не превышает 250 °C. Дальнейшее снижение температуры, как это следует из табл.9, еще в большей степени интенсифицирует процессы минералоотложения.

Однако на данном этапе эволюционный процесс развития магматогенной рудообразующей флюидной системы не прерывается. Взаимодействие ультракислых гидротермальных растворов, синтезированных в зоне основной разгрузки рудообразующего флюида, с вмещающими породами предопределяет не только формирование околорудных измененных пород с частичной разгрузкой водного раствора, содержащего в растворенном состоянии серебро, но и максимальную нейтрализацию водных растворов вплоть до приобретения ими нейтраль-

ных или слабощелочных свойств. На этом этапе сохранившие свою подвижность серебро и сульфидная сера в своем поведении будут подчиняться тем законам, которые были проанализированы автором в одной из ранних статей (Павлов, 1971).

КВАРЦ-ОЛОВОРУДНАЯ ФОРМАЦИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ФОРМИРОВАНИЯ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ С КАССИТЕРИТОМ

В классических генетических схемах эманационных месторождений, учитывающих низкие температуры плавления и кипения фтористых и хлористых соединений тяжелых металлов, экстракция тяжелых металлов осуществляется, вероятнее всего, в виде галогенидов этих металлов, а перенос на определенное расстояние от очага генерации происходит до тех пор, пока изменившиеся физико-химические условия не приведут к осаждению рудных минералов. Как было подчеркнуто М.А.Усовым (1931), первая основательная попытка установления порядка осаждения рудных металлов в жилах на разных расстояниях от источника эманаций была сделана В.Эммонсом в 1924 г., схема главных рудных горизонтов которого может быть представлена в таком виде, начиная от ближайших к источнику рудности: 1) вольфрам и олово, 2) мышьяк и висмут, 3) золото, 4) медь, 5) цинк, 6) свинец и серебро, 7) железо и марганец, 8) сурьма и ртуть.

Из нерудных минералов, отлагаемых эманациями в жилах (Усов, 1931), преобладают соединения кремнезема, в некоторых случаях карбонаты.

Уже в двадцатые годы, учитывая низкие температуры плавления и кипения галогенидных соединений рудных и нерудных элементов, исследователи, расширяющие механизм и физико-химические условия образования рудных месторождений акцентировали внимание на важной роли галогенидных соединений в рудообразующих процессах. Действительно, для выделенной М.А.Усовым (1931) олово-вольфрамовой формации галогениды элементов, входящих в состав рудных и нерудных минералов, обладают весьма низкими температурами плавления

ления и кипения, что позволяет им одним из первых покидать пределы материнских магматических очагов. В табл. IO, составленной по данным К.Е.Уикса и Ф.Е.Блока (1965), данная закономерность проявляется наиболее четко.

Т а б л и ц а IO. Температуры плавления и кипения некоторых галогенидов олова, вольфрама и кремния

Соединение	Температура, °C		Соединение	Температура, °C	
	плавления	кипения		плавления	кипения
Sn	232	2687	SiCl ₄	-68	57
SnCl ₂	227	652	WCl ₄	327	332
SnCl ₄	-33	113	WCl ₅	244	276
SnF ₂	627	1227	WCl ₆	275	337

Как следует из табличных данных, галогенидные соединения кремния, олова и, отчасти, вольфрама характеризуются низкими, но достаточно близкими в численном выражении величинами, что позволяет сделать предположение о возможной совместной миграции этих элементов в магматогенном флюиде вплоть до тех геохимических барьеров, на которых будет осуществляться разгрузка этих флюидов.

При этом, естественно, возникает вопрос - насколько благоприятны физико-химические условия, создаваемые силикатным расплавом, для реализации экстракции галогенсодержащим флюидом рудных и нерудных элементов. Расчеты химического сродства олова, вольфрама и кремния к галогенам и кислороду позволяют внести определенную ясность в решение этой проблемы.

Применительно к олову, согласно реакции



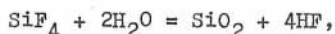
и соответствующего ей уравнения равновесия

$$\lg K_T = -5,19 + \frac{5774}{T},$$

выясняется, что при температурах магматического процесса олово в

присутствии хлористого водорода сохраняет устойчивость в оксидной форме. Снижение температуры в системе до 839 °С и ниже предопределяет смещение равновесия вправо, обеспечивая устойчивость галогенидов олова. А это означает, что при температурах ниже 839 °С в остывающем очаге в присутствии хлористого водорода должны активизироваться процессы экстракции олова из оксидной матрицы материнской интрузии с обогащением флюида галогенидами олова.

Кремний также весьма охотно переходит во флюид при наличии в магматогенной системе галоидов, в особенности фтора, на что указывает реакция

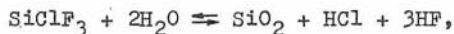


для которой уравнение равновесия имеет вид

$$\lg K_T = -5,79 - \frac{2864}{T}.$$

Анализ этого уравнения свидетельствует о том, что реально при любых температурах равновесие реакции сдвинуто влево, в направлении устойчивости в газовой фазе паров SiF_4 и H_2O .

Синтез собственно хлоридных соединений кремния, таких как SiCl_4 требует более жестких условий. Как уже упоминалось ранее, в промышленности SiCl_4 получают хлорированием кремния, ферросилиция или смеси кремнезема с углем при высокой температуре. Однако при наличии в магматогенной системе хлора и фтора существует определенный температурный интервал, позволяющий экстрагировать кремний из породобразующих минералов и переводить его в легкоподвижную форму, обогащая ею флюидную фазу. Так, согласно реакции



для которой

$$\lg K_T = 3,98 - \frac{2947}{T},$$

оказывается, что при снижении температуры в системе до 467 °С и ниже равновесие реакции сдвигается влево, т.е. кремний переходит во флюидную фазу в форме SiClF_3 .

Следует подчеркнуть, что существует достаточно много галогенидных соединений кремния, характеризующихся низкими темпера-

турами плавления и кипения. Все эти соединения, как правило, легко гидролизуются в системах, содержащих воду преимущественно в жидкой фазе. Именно данная особенность используется автором при моделировании взаимодействия рудообразующего флюида с вадозными водами, предопределяющими основной механизм формирования кварцевых жил и соответствующего оруденения в зависимости от количественного и качественного состава флюида. Для максимальной контрастности при модельных построениях нами будет использован тетрахлорид кремния (SiCl_4), который легко гидролизуеться при наличии в системе даже незначительных количеств влаги.

Таким образом, в магматогенных галогенсодержащих системах при определенных температурах и давлениях могут реализоваться такие условия, которые окажутся благоприятными для генерации рудообразующего флюида, обогащенного галогенидами кремния и олова при подчиненном количестве воды или при ее полном отсутствии во флюидной фазе. В дальнейшем в силу его неравновесности с вмещающими породами, насыщенными метеорными водами, следует ожидать отложения кремнезема и диоксида олова в форме касситерисодержащих кварцевых жил и различной формы залежей в свободном от минерального вещества пространстве. Как и в случае с формированием кварцевых жил с золотом и серебросодержащими минералами, физико-химический механизм взаимодействия галогенидсодержащего флюида с обводненными вмещающими породами может быть также смоделирован на ЭВМ с использованием программного комплекса "Селектор".

Постановка задачи. Газонасыщенный солевой (галогенидный) расплав или эманационная смесь паров галогенидов кремния и олова при наличии серосодержащих газов, смешиваясь и взаимодействуя с водой на водном геохимическом барьере (зона обводнения вмещающих пород), предопределяют течение таких химических реакций, которые должны приводить к формированию кварц-касситеритового парагенезиса при подчиненном количестве сульфидных минералов. Возникающие при смешении водные растворы в связи с высокими концентрациями галогенидов должны характеризоваться заметной кислотностью и умеренным восстановительным потенциалом (в системе устойчива сульфидная сера). Взаимодействуя с вмещающими породами, они должны приводить к формированию зон кислотного выщелачивания согласно схемам, проанализированным нами ранее.

Вариант I. Модель равновесного взаимодействия типичного га-

логенидсодержащего с сульфидной серой флюида с вадозными водами в зоне их смешения в ореольных зонах материнского интрузива. Расчеты проводились по программе "Селектор" в трехфазной системе, учитывающей привнос минералообразующих компонентов как в газовой фазе, так и в виде солевых расплавов.

1. Водный раствор ($O_2, H_2, H_4SiO_4, H_3SiO_4^-, H_2SiO_4^{2-}, SiO_4^{4-}, HCl, Cl^-, H_2SO_4, SO_4^{2-}, H_2S, HS^-, Sn^{2+}, SnCl_2, SnSO_4^{2-}, OH^-, H^+, H_2O$).

2. Газовая фаза ($O_2, H_2, H_2O, HCl, SiCl_4, SnCl_4, Cl_2, H_2S, SO_2, SO_3$).

3. Минеральная фаза ($SiO_2, SnO_2, SnO, SnS_2, SnS$).

Исходный химический состав модели задавался с учетом стехиометрических уравнений образования компонентов минеральной фазы и возможных компонентов водного раствора и газовой фазы. В целом матрица состояла из 6 независимых и 35 зависимых компонентов. Результаты расчетных исследований, характеризующие поведение элементов в рудообразующей системе, приведены в табл. II.

Анализ результатов свидетельствует о том, что привнос в обводненные зоны в газовой фазе галогенидов кремния и олова при наличии в системе сульфидной серы приводит к тому, что в результате их взаимодействия (галогенидсодержащей газовой фазы с водой) образуются (отлагаются) кварц и касситерит при подчиненном количестве дисульфида олова и формируется водный раствор, характеризующийся ультракислой реакцией при умеренной величине окислительно-восстановительного потенциала системы, что является благоприятным стабилизирующим фактором становления кварцевых обособлений (жил) с касситеритом. Наличие в водном растворе соединений кремнезема ($2 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) свидетельствуют о том, что околожилные породы по мере нейтрализации растворов на общем фоне снижения температуры могут быть подвержены процессам окварцевания, что, как известно, широко наблюдается на природных объектах. Нетрудно предположить, что в основе процессов формирования касситеритсодержащих грейзенов также лежат процессы взаимодействия галогенидсодержащих эманаций с водой в очагах обводнения внутренних ореольных зон материнских интрузивов.

Как и в случае формирования кварцевых жил с минералами золота, серебра и других элементов образование рудных скоплений минералов олова в парагенезисе с кварцем подчиняется одним и тем

Т а б л и ц а II. Взаимодействие кремний- и оловосодержащего галогенидного флюида с водой в ореольных зонах материнской интрузии

Соединение	350 °C 300 бар	250 °C 200 бар	200 °C 200 бар	100 °C 100 бар
$H_4SiO_4^0$	0,02	0,01	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
HCl^0	0,484	0,91	0,47	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Cl^-	0,145	0,69	1,14	1,61
$H_2SO_4^0$	0,241	0,11	0,07	0,01
HSO_4^-	0,63	0,69	0,726	0,78
SO_4^{2-}	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
H_2S^0	0,011	$4 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$
HS^-	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$9,4 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
$SnCl_2^0$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-9}$
$SnCl_3^-$	0,327	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-9}$
Eh	0,19	0,27	0,31	0,35
pH	0,42	0,05	-0,16	-0,32
SiO_2	0,76	5,80	5,90	6,00
SnO_2	0,62	6,90	6,90	6,90
SnS_2	0,20	2,05	2,06	2,06
PO_2	10^{-85}	10^{-79}	10^{-88}	10^{-80}
PH_2	10^{-66}	10^{-54}	10^{-61}	10^{-43}

Примечание. Вариант I, ПК "Селектор", молярное кол-во вещества в фазах, парциальное давление газов - в барах, величина Eh - в вольтах.

же закономерностям, а именно: экстракции рудных и петрогенных элементов в галогенидной форме, миграции в газовой фазе до водного геохимического барьера, на котором в результате взаимодействия с жидкой водной фазой происходит разгрузка магматогенного флюида с формированием ультракислых водных растворов, обеспечивающих образование зон окварцевания, грейзенизации, березитизации. Они являются продуктами взаимодействия вмещающих пород с ультракислыми водными растворами. Установленная еще в двадцатых

годах широкая и длинная зона оловянных месторождений (район Хачаранги), где касситерит вкраплен в зоне силицифированных образований (Усов, 1931) может служить примером предлагаемой модели формирования оловорудных месторождений, связанных с эманационной деятельностью гранитной магмы.

МЕДНО-МОЛИБДЕН-ПОРФИРОВАЯ ФОРМАЦИЯ. ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Месторождения, принадлежащие данной рудной формации, были отнесены В.И.Смирновым (1969) к классу плутогенных гидротермальных, связанных, как правило, с кислыми, умеренно кислыми и умеренно щелочными гипабиссальными изверженными породами. Этот класс включает в себя ряд характерных месторождений, в которых преобладает либо кварцевый, либо сульфидный, либо карбонатный парагенезис, что позволило В.И.Смирнову (1969) выделить кварцевый, сульфидный и карбонатный подклассы. Образование месторождений указанного класса сопровождается отчетливым изменением таких пород, наиболее характерными из которых являются серицитизация, хлоритизация, окварцевание, доломитизация, лиственитизация, пропилитизация, серпентинизация, флюоритизация, пиритизация, гематитизация (Смирнов, 1969).

В общем случае среди образований кварцевого подкласса наибольшее значение имеют месторождения золота, молибдена и меди, для большинства из которых типична жильная форма. Однако медные и молибденовые месторождения известны и в форме штокверков, формирующих так называемые медно-порфировые руды. Клаймакс в штате Колорадо (США) может быть примером штокверковых преимущественно монометалльных месторождений и является крупнейшим в мире месторождением молибденовых руд, имея достаточно простое геологическое строение (Смирнов, 1969).

Классическая трактовка генезиса месторождения — внедрение штока третичных кварцевых монзонит-порфиров, с гидротермальными дериватами которых связано кварц-молибденитовое оруденение. Месторождение (Смирнов, 1969) имеет зональное строение. Ядро его

сложено раздробленными окварцованными породами с невысоким содержанием молибдена. Вокруг кварцевого ядра размещается зона промышленных молибденовых руд кольцеобразной формы. Зона состоит из раздробленных вмещающих пород, рассеченных прожилками кварц-молибденитовой, кварц-пирит-топазовой и топаз-серицитовой стадий. Вмещающие породы калишпатизированы, окварцованы и серицитизированы. Судя по предложенной схеме, оруденение месторождения Клаймакс развивается во внешней ореольной зоне материнской интрузии кварцевых монцонит-порфиров.

Учитывая предложенные выше модели образования ряда месторождений, имеющих кварцевый парагенезис, можно предположить, что в данном случае и безрудное кварцевое ядро, и рудная зона, и основная масса измененных пород могут представлять из себя продукты взаимодействия магматогенного флюида, богатого кремнием, молибденом, медью, железом, сульфидной серой и рядом других минералогенных элементов с сильно раздробленными и содержащими воду в жидкой фазе вмещающими породами во внешней ореольной зоне материнского интрузива. Ниже упрощенный вариант этой схемы будет промоделирован на ЭВМ.

Итак, если при кристаллизации материнского интрузива, обогащенного галогенидами кремния, молибдена, меди, железа и других рудных элементов, согласно исследованным в главе I закономерностям, будет формироваться рудоносный флюид, то в силу его неравновесности с вмещающими породами, насыщенными метеорными водами, следует ожидать отложение кремнезема и сульфидов молибдена, меди и железа.

В дальнейшем, по мере снижения температуры до величин, обеспечивающих возможность существования водных растворов в зоне смешения рудоносного флюида и метеорных вод, как это показано в главе II, возможно образование кислых гидротермальных растворов. Предполагается, что именно подобным образом сформированные гидротермы, взаимодействуя с окружающими породами и породами материнской интрузии, должны приводить к образованию зон околорудных измененных пород. Применительно к месторождениям медно-молибден-порфировой формации высокая кислотность образующихся растворов должна активизировать процессы грейзенизации. Первая часть предложенной схемы рудообразования может быть промоделирована на ЭВМ с использованием программного комплекса "Селектор" следующим образом.

Постановка задачи. Газонасыщенный солевой (галогенидный) расплав или смесь паров галогенидов и углерод- и серосодержащих газов взаимодействует в пределах вмещающих пород с вадозными водами в ореольных зонах материнского интрузива. При этом не исключается возможность присутствия в обводненных породах оксидов кремния (0,01 моля), железа (0,06 моля) и молибдена (0,01 моля). И хотя расчеты производились в двухфазной системе, не исключалась возможность привноса галогенидов молибдена, меди и железа солевыми галогенидными расплавами с учетом возможности участия натрия, кальция, кремния, железа и молибдена из вмещающих оруденение пород:

1. Газовая фаза (O_2 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CS_2 , H_2S , SO_2 , SO_3 , $SiCl_4$, SiF_4 , CCl_4 , CF_4 , HCl , HF , CH_4 , COS , MoF_6 , $MoCl_5$, $FeCl_3$).

2. Минеральная фаза (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeS , FeS_2 , $CuFeS_2$, Cu_2S , CuS , SiO_2 , MoO_2 , MoO_3 , MoS_2 , Na_2S , $NaCl$, CaS , $CaCl_2$, $MoCl_2$, $CuCl$, CuF , $FeCl_2$, $FeCl_3$, CaF_2 , $CaCO_3$, C).

Исходный химический состав модели задавался исходя из стехиометрии предполагаемых уравнений образования минеральных фаз с учетом возможных компонентов газовой фазы. Полученные числовые характеристики согласно расчетной матрицы, состоящей из 12 независимых (Mo , Cu , Fe , Ca , Na , Si , S , Cl , F , C , H , O) и 44 зависимых компонентов мультисистемы соответственно выражаются (в молях) следующим рядом цифр: 0,03; 0,06; 0,12; 0,04; 0,03; 0,14; 0,24; 0,12; 0,09; 0,11; 0,20. Результаты расчетных исследований в интервале температур 700–250 °C и давлении 1–500 бар сведены в табл. 12.

Как и предполагалось, в зоне взаимодействия магматогенного ювенильного флюида с вадозными водами, насыщающими поровое пространство вмещающих пород ореольных зон материнского интрузива в широком интервале понижающихся температур и низком давлении, создаются условия, определяющие формирование сульфидного парагенезиса молибденит–халькопирит–халькозин–пирротин–пирит с параллельным отложением кварца, как продукта гидролиза галогенидов кремния вадозными водами. В качестве самостоятельной фазы обособляется самородный углерод. Из галогенидов в качестве устойчивых соединений следует отметить возможность появления в равновесной системе хлоридов натрия и железа (двухвалентного) и фторидов кальция. Карбонат кальция в системе практически отсутствует.

Т а б л и ц а 12. Взаимодействие магматогенных эманаций, содержащих галогениды кремния, молибдена и меди и летучие соединения серы с обводненными породами в ореольных зонах гипотетической материнской интрузии.

№ п/п	Твердая фаза	250 °C 1 бар	400 °C 1 бар	500 °C 1 бар	600 °C 1 бар	700 °C 1 бар	250 °C 100 бар	400 °C 500 бар	500 °C 500 бар	600 °C 500 бар
1	FeO	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	0,0	0,0	0,0
2	Fe ₂ O ₄	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0,0	0,0	0,0
3	Fe ₂ O ₃	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	0,0	0,0	0,0
4	FeS	$1 \cdot 10^{-6}$	0,015	0,07	0,07	0,12	$1 \cdot 10^{-6}$	0,0	0,0	$9 \cdot 10^{-9}$
5	FeS ₂	0,015	$4 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0,015	0,025	0,025	0,025
6	CuFeS ₂	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	0,0	0,0	$1 \cdot 10^{-6}$	0,0	0,0	0,0
7	Cu ₂ S	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$
8	CuS	$6 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	0,06	0,06	0,06
9	SiO ₂	0,02	0,02	0,02	0,02	$5 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,03	0,03	0,03
10	MoO ₂	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	0,01	0,01	0,03	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
11	MoO ₃	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0,0	$5 \cdot 10^{-8}$	0,015	0,015	0,015
12	MoS ₂	0,02	0,03	0,02	0,02	$5 \cdot 10^{-8}$	0,03	0,045	0,015	0,015
13	Na ₂ S	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
14	NaCl	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
15	CaS	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$	0,0	0,0	$5 \cdot 10^{-9}$	0,0	0,0	0,0
16	CaCl ₂	$9 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,04	$9 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$
17	MoCl ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
18	CuCl	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	0,02	$5 \cdot 10^{-7}$	0,0	0,0	$8,5 \cdot 10^{-7}$
19	CuF	$6 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,0	0,0	$6,4 \cdot 10^{-8}$	0,0	0,0	$2,6 \cdot 10^{-9}$
20	FeCl ₂	0,1	0,1	0,05	0,05	0,0	0,1	0,095	0,095	0,095
21	FeCl ₃	$4 \cdot 10^{-8}$	0,0	0,0	0,0	0,0	$4 \cdot 10^{-8}$	0,0	0,0	0,0
22	CaF ₂	0,04	0,04	0,04	0,04	$6 \cdot 10^{-7}$	0,04	0,0083	0,0083	0,0083
23	CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	0,0	$5,5 \cdot 10^{-8}$	0,032	0,032	0,032
24	C	0,02	0,03	0,02	0,02	$4 \cdot 10^{-7}$	0,032	0,0	0,0	$1 \cdot 10^{-7}$
25	lgF ₂ O	-57	-39	-34	-30	-28	-57	-II3	-98	-97
26	lgF ₂ O	-3,6	I,0	I,2	2,0	I,9	-3,53	-II6	-72	-69

Примечание. ПК "Селектор", мольное кол-во вещества в фазах, парциальное давление газов - в барах.

В свою очередь, при общем высоком давлении в рассматриваемом интервале температур 600–400 °C следует акцентировать внимание на возможности образования в зоне смешения эндогенного флюида и вадозных вод устойчивого сульфидного парагенезиса пиритковеллин–молибденит, сопровождаемого отложением кварца и кальцита с переводом части молибдена в оксидную форму.

Из галогенидов следует отметить устойчивость в данных условиях хлоридов натрия, двухвалентного железа и фторидов кальция (флюорита).

Приведенный в табл. 12 цифровой материал по парциальному давлению кислорода и воды подчеркивает, с одной стороны, низкий окислительный потенциал системы в зоне рудообразования, а с другой – свидетельствует о том, что введенное в реактор количество воды практически полностью расходуется на образование кислородсодержащих минеральных фаз – оксидов кремния, молибдена и карбоната кальция.

Таким образом, судя по результатам моделирования на ЭВМ процессов взаимодействия магматогенного флюида, содержащего галогениды рудных и петрогенных элементов, характерных для эманаций материнских интрузий медно–молибден–порфировой формации, с обводненными породами ореольных зон интрузии на постмагматическом этапе создаются условия, благоприятные для отложения рудных парагенетических ассоциаций совместно с кварцем, флюоритом, кальцитом и графитом. В предложенном варианте процессы взаимодействия рудных эманаций с обводненными породами вмещающих толщ в связи с высокими температурами предваряют последующие процессы гидротермальной переработки вмещающих оруденение пород. В анализируемом варианте процессы формирования гидротермальных растворов, как продуктов смешения эндогенного флюида и вод поверхностного формирования применительно к медно–молибденовым месторождениям нами не рассматриваются, ибо в предыдущих главах подобный механизм образования гидротермальных растворов разбирался и моделировался неоднократно. Следует лишь напомнить, что результаты этих исследований свидетельствуют о том, что смешение эндогенного флюида, содержащего галогениды рудных и петрогенных элементов, с горизонтами вадозных вод при температурах и давлениях, обеспечивающих существование жидкообразной фазы воды, предопределяет образование кислых с умеренным восстановительным потенци-

алом гидротермальных растворов. В частности, как свидетельствуют данные табл. 4, 9, присутствующие в составе эндогенных эманаций галогениды кремния при взаимодействии с водой на водном геохимическом барьере, гидролизуясь, обеспечивают осаждение кремнезема в виде кварцевых жил и зон окварцевания. При этом продукты реакций гидролиза и первичные галогенидные компоненты флюида, растворяясь в воде, формируют в зоне смешения флюида с вадозными водами при температурах и давлениях ниже критических гидротермальные растворы с высокой кислотностью и умеренным восстановительным потенциалом. И в этом случае водные растворы, обладая высокой кислотностью, должны весьма активно взаимодействовать с вмещающими породами, формируя осветленные зоны кислотного выщелачивания в зоне разгрузки рудообразующего флюида при его смешении с горизонтами метеорных вод. Нейтрализация этих растворов вмещающими породами в зоне рудостложения является одной из главных причин образования ореолов измененных пород, примером которых могут служить зоны грейзенизации, часто сопутствующие оруденению медно-молибден-порфировой формации.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИОННОГО РАЗВИТИЯ РТУТЬ-СУРЬМА-МЫШЬЯКОВОЙ МАГМАТОГЕННОЙ РУДООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

В пределах страны наиболее детально изученной рудообразующей системой, приводящей к формированию низкотемпературной ртуть-сурьма-мышьяковой сульфидной минерализации, является Узонская гидротермальная рудообразующая система Камчатки. В многочисленных публикациях приведен обширный материал, свидетельствующий о всестороннем физико-химическом анализе основных закономерностей, предопределяющих эволюцию этой уникальной рудообразующей системы в зоне ее разгрузки. Выявленные закономерности, касающиеся приповерхностной зоны разгрузки гидротермальной рудообразующей системы, позволили (Павлов, 1976; Карпов, Павлов, 1976 и др.) сделать вывод о том, что гидротермальная рудообразующая система вулкана Узон была сформирована в результате смешения ювенильного флюида с вадозными водами кальдеры. При этом движение сформированных гидротерм осуществлялось в пределах водонасыщенных трещиновато-пористых пород кальдеры вследствие разуплотнения гидротерм, что осуществлялось при смешении газонасыщенного магматогенного флюида с вадозными водами. Также было показано, что эти растворы, содержащие рудные компоненты и сульфидную серу, характеризовались щелочной реакцией и восстановительными свойствами. При подъеме к поверхности и разбавлении насыщенными кислородом воздуха водами поверхностного формирования за счет окисления сульфидной серы до сульфатной происходило подкисление растворов, что и предопределило формирование зональности отложения рудного вещества с широким развитием зон околорудных метасоматитов. При этом было установлено, что в составе гидротермальных растворов основная солевая нагрузка была представлена преимущественно галогенидами щелочных металлов, что позволяло сделать предположе-

ние о наличии галогенидов в исходном флюиде, отделяющемся от расплава при кристаллизации последнего.

В свете предложенной выше идеологии представляется возможным на примере основных рудных и нерудных компонентов системы проанализировать их поведение, начиная от расплавных систем очага генерации флюида до зоны поверхностной разгрузки вторичных гидротермальных систем. Для этого обратимся к исходным характеристикам составных компонентов магматогенной рудообразующей системы, полагая, что именно подобным путем шло развитие рудообразующего процесса и на Узоне. Основные температурные характеристики галогенидных и оксидных соединений, определяющих специфику рудообразующей системы, должны контролироваться следующими исходными параметрами (табл. I3).

Итак, если формирование флюидных магматогенных рудообразующих систем предопределяется особенностями отделения флюида от магмы в процессе охлаждения (кристаллизации) интрузива в камере (Рябчиков, 1975; Шарапов, Черепанов, 1987; Некрасов, 1987 и др.), то состав флюида должен зависеть от температур плавления и кипения его основных составных компонентов. Следует напомнить, что еще в 1931 году М.А. Усов, основываясь на работах Фогта, Ниггли, Линдгрена, Сперра и других, с учетом данных по химическим свойствам рудных и петрогенных элементов, подчеркивал, что эндогенные месторождения обязаны своим происхождением действиям внутренних процессов (магматических). При этом если магматические рудные тела представляют нормальный дифференциат магмы, получающийся при магматическом или кристаллизационном ее расщеплении, то эманационные месторождения обязаны своим происхождением отложению рудных веществ из газообразных или жидких эманаций, выдыхаемых кристаллизующейся магмой и выносящих из нее во флюиде металлические соединения.

Из анализа табличных данных следует, что если материнская интрузия (магматический очаг под вулканом) первоначально была обогащена или вернее содержала некоторое количество галогенов, то в равновесной магматогенной системе вследствие высокой степени сродства интересующих нас элементов к хлору, фтору, бромю и иоду в магматическом очаге будет содержаться определенное количество галогенидов этих элементов. Последние, обладая низкими температурами плавления и кипения после кристаллизации основных

Т а б л и ц а 13. Температуры плавления и кипения галогенидов, оксидов и самородных соединений кремния, ртути, сурьмы, мышьяка, висмута, железа и натрия

Соединение	T _{пл} , К	T _{кип} , К	Соединение	T _{пл} , К	T _{кип} , К
SiCl ₄ (ж)	205	330	As ₂ O ₃	542	730,3
SiBr ₄ (ж)	278	426	AsF ₃	267,2	333
SiI ₄ (ж)	349	561	AsCl ₃	257	403
Hg(ж)	234,29	629,88	Bi ₂ O ₃	1090	2160
HgF	843		BiF ₃	1000	1300
HgF ₂	918	920	BiCl ₃	502	714
HgCl	816		FeO	1650	
HgCl ₂	550	557	Fe ₂ O ₃	1050	
HgBr	680		FeCl ₂	950	1299
HgBr ₂	514	592	FeCl ₃	577	592
HgI	563		Na ₂ O	1190	2500
HgI ₂	523	627	NaF	1265	1977
Sb ₂ O ₃	928	1698	NaCl	1073	1738
SbF ₃	565	649			
SbCl ₃	346,4	494			

породообразующих минералов материнской интрузии, должны сформировать остаточный флюид, концентрирующийся вследствие низкой плотности в верхних частях интрузивной камеры. Наличие флюидо-проводящих трещин как кольцевых, так и радиальных и высокая проницаемость осадков, заполняющих кальдеру вулкана (Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование, 1974; Карпов, Павлов, 1976 и др.), предопределяет не только фильтрацию вод поверхностного формирования на значительную глубину кальдеры, но и фильтрацию флюида на более высокие уровни кальдеры. Подъем газонасыщенного флюида происходит не только за счет высокого внутреннего давления магматического очага, но преимущественно за счет газонасыщения и разуплотнения флюида, приводящего к падению его плотности вплоть до величин, не достигающих плотности вадозных вод, насыщающих рыхлые осадки кальдеры. Данное обстоятельство предопределяет прежде всего формирование зоны смешения

эндогенного флюида с вадозными водами, взаимодействие которых на естественном геохимическом барьере может не только привести к формированию зоны осадков, в том числе и рудных, но и к формированию гидротермальных систем при благоприятных условиях, достигающих поверхности и формирующих в приповерхностных условиях новую зону осадков преимущественно на окислительном геохимическом барьере (Карпов, Павлов, 1976).

Физико-химическое моделирование на ЭВМ по программе "Селектор" позволило качественно проверить и получить новые доказательства правильности предлагаемой схемы эволюции магматогенной рудообразующей системы вулкана Узон, учитывающей взаимодействие магматогенного флюида с горизонтами вадозных вод. Для этого разберем два варианта, учитывающих на первом этапе взаимодействие исходного галогенидсодержащего флюида низкой плотности, состоящего из газонасыщенного солевого расплав-раствора в зоне его смешения с вадозными водами (зона геохимического реактора) и на втором этапе - эволюционное развитие гидротермальной рудообразующей системы при ее движении от зоны реактора вплоть до излияния растворов на поверхность.

Вариант I. Модель равновесного взаимодействия типичного галогенидсодержащего флюида, отделившегося при кристаллизации материнского интрузива в его внешней ореольной зоне, насыщенной вадозными водами. Расчеты проводились по программе "Селектор" (Карпов, 1985) в трехфазной мультисистеме, учитывающей привнос основных минералообразующих компонентов как в газовой фазе, так и в виде солевого расплава с учетом возможности участия некоторых элементов из вмещающих пород (например, железа):

1. Водный раствор (O_2^0 , H_2^0 , $H_4SiO_4^0$, $H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, SiO_4^{4-} , HCl^0 , Cl^- , $H_2SO_4^0$, HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_2S^0 , HS^- , $H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_3^-$, AsO_3^{3-} , $H_3AsO_4^0$, $H_2AsO_4^-$, AsO_4^{3-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $FeCl_4^-$, $SbCl_4^-$, $Sb(OH)_3^0$, Hg^{2+} , $Hg(OH)_2^0$, $HgCl^+$, $HgCl_2^0$, $HgCl_3^0$, HCO_3^- , $H_2CO_3^0$, CO_3^{2-} , OH^- , H^+ , H_2O^0).

2. Газовая фаза (O_2 , H_2 , H_2O , HCl , $SiCl_4$, Cl_2 , H_2S , SO_2 , SO_3 , $HgCl_2$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, CCl_4 , CO , CO_2 , CH_4).

3. Минеральная фаза (Hg^0 , AsS , As_2S_3 , As_2O_3 , HgS , HgO , Sb_2S_3 , FeS , FeS_2 , $FeAsS$, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2).

Исходные данные модели задавались по стехиометрическим уравнениям образования минеральных фаз и возможных компонентов водного раствора и газовой фазы. Полученные числовые характерис-

тики исходного химического состава в целом соответствовали стехиометрии матрицы, состоящей из 10 независимых и 66 зависимых компонентов мультисистемы.

Идеология физико-химического эксперимента на ЭВМ заключалась в том, что при температурах выше 284°C в подликвидусной области в газовой фазе возможна транспортировка галогенидов кремния, мышьяка, сурьмы и ртути, а также паров ртути. Более низкие температуры характерны для расплавных систем, содержащих галогениды этих металлов. Характерная особенность галогенидных расплавов — низкая вязкость, как правило, не превышающая вязкости водных растворов, что лежит в основе их высоких фильтрационных свойств в пористо-трещиноватых породах, заполняющих кальдеру Узон. Встреча газово-расплавных, преимущественно галогенидных, жидкостей с вадозными водами, как предполагается, должна привести на общем фоне снижения температуры к разложению галогенидов, их гидролизу с последующим синтезом рудных и нерудных минералов при частичном окислении сульфидной серы, транспортируемой в газовой фазе преимущественно в сероводородной форме. Формирующийся при гидролизе галогенидов водный раствор должен обладать кислой реакцией с умеренно восстановительными свойствами, что, во-первых, обеспечивает устойчивость сульфидных парагенезисов в зоне окварцевания и, во-вторых, способствует формированию зон окolorудных измененных пород, представленных зонами кислотного выщелачивания. Исходное давление (200 атм) в системе задавалось исходя из того, что в прилегающей к Узону Богачевской площади горизонты холодных вадозных вод при бурении были встречены на глубине 2,0–2,5 км. Взаимодействие магматогенного флюида, в котором исходное количество воды не превышало 1 моля, с вадозными водами анализируется путем введения в систему дополнительно еще 10 молей воды, отвечая в общем случае десятикратному разбавлению ювенильного флюида, что не противоречит фактическому материалу, полученному при изучении гидротермальных растворов кальдеры вулкана Узон, как результирующей процесса смешения разуплотненного газонасыщенного ювенильного флюида с вадозными водами кальдерной постройки вулкана. Обратимся к результатам.

Как и следовало ожидать, в зоне взаимодействия магматогенного ювенильного флюида, содержащего рудные компоненты в галогенидной форме (пар, жидкость), с горизонтами вадозных вод, насы-

щих рыхлые породы постройки, может происходить на общем фоне снижения температуры формирования не только типичного парагенезиса ртутных, ртутно-сурьмяных и ртутно-сурьмяно-мышьяковых месторождений, но и образование равновесного с осадком рудообразующего раствора, содержащего из главных компонентов в растворенном состоянии кремний, мышьяк, сурьму, ртуть, железо, сульфидную и сульфатную серу (табл. I4). В частности, парагенезис кварц-пирит-киноварь-гематит в зоне взаимодействия флюида и вадозных вод формируется при снижении температуры до 250 °C, парагенезис кварц-пирит-киноварь – при 200–150 °C и парагенезис кварц-пирит-киноварь-антимонит – при 100 °C и ниже. Снижение активности свободного кислорода (O_2) и хлора (Cl_2) до уровня равновесных концентраций с породами материнской интрузии, которое в расчетном эксперименте достигается путем вычитания из исходного химического состава по I молю кислорода и хлора, не имеет существенного влияния на состав формируемого минерального парагенезиса. Образующиеся при этом взаимодействия растворы, как это выявляется из анализа результатов, приведенных в табл. I4, должны характеризоваться ультракислой реакцией и умеренным значением окислительно-восстановительного потенциала, обеспечивающего устойчивость сульфидных парагенезисов. При этом равновесные с осадком растворы должны быть обогащены такими компонентами, как HCl , Cl^- , H_2SO_4 , HSO_4^- , H_3AsO_3 , Fe^{2+} , $SbCl_4^-$, H_2CO_3 при низких, но достаточных при изменении температуры, pH и Eh системы концентрациях таких компонентов, как H_2S , $HgCl_2$, $HgCl_3^-$, Fe^{3+} , $FeCl_4^-$, H_3AsO_4 и H_4SiO_4 для протекания процессов минерало- и рудообразования. Нетрудно видеть, что последующая фильтрация этих растворов и их взаимодействие с вмещающими породами, как это следует из ранних разработок (Павлов, 1976; Карпов, Павлов, 1976 и др.), будет приводить к формированию в ореоле первичной рудной залежи зоны околорудных измененных пород, являющихся результирующей реакции нейтрализации ультракислых растворов материалом вмещающих пород.

При наличии в пределах зоны взаимодействия эндогенного флюида и вадозных вод карбонатного материала или других соединений, активно нейтрализующих кислую реакцию новообразованных растворов, тенденция формирования рудных минеральных парагенезисов сохраняется, но структурно изменяется качественный и количественный состав парагенетических ассоциаций. В физико-химическом эксперимен-

Таблица 14. Взаимодействие галогенидсодержащего магматогенного флюида (газ, жидкость) с обводненными зонами в пределах пород кальдеры вулкана Узон с формированием минеральных парагенетических ассоциаций и равновесного водного раствора

Соединение	Вариант I					Вариант II	
	284 °C	250 °C	200 °C	150 °C	100 °C	284 °C	100 °C
$H_4SiO_4^0$	0,012	0,01	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$0,39 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,013	$1,8 \cdot 10^{-3}$
HCl	0,48	0,39	0,113	0,015	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,32	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Cl ⁻	0,22	0,31	0,58	0,68	1,9	0,17	2,24
$H_2SO_4^0$	0,08	0,057	0,021	$0,85 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	0,018	$1,1 \cdot 10^{-3}$
HSO ₄ ⁻	0,35	0,37	0,46	0,47	0,55	0,1	0,3
SO ₄ ⁻	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$0,56 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
H ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
$H_3AsO_3^0$	1,31	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,29
$H_2AsO_4^{2-}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$0,87 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
Fe ²⁺	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0,015	0,44	0,44	0,71	$3,8 \cdot 10^{-4}$	1,13
Fe ³⁺	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$6,66 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
FeCl ₄ ⁻	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
SbCl ₄ ⁻	0,7	0,7	0,7	0,7	0,39	0,7	0,26
HgCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
HgCl ₃ ⁻	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
H ₂ CO ₃	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
H ₂ S	9,0	8,99	8,99	9,0	9,0	9,0	9,0
FeS ₂	7,87	7,86	7,57	7,57	4,92	4,93	0,66
Fe ₂ O ₃	2,06	1,98	0,0	0,0	0,0	3,53	0,0
SiO ₂	5,87	5,90	5,93	5,96	5,98	5,87	5,98
Sb ₂ S ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	1,54	0,0	2,2
Bn	0,26	0,29	0,29	0,30	0,33	0,24	0,30
pH	0,15	0,05	0,16	0,08	-0,15	0,27	0,25
P ₀₂	10 ⁻⁷³	10 ⁻⁷⁹	10 ⁻⁸⁸	10 ⁻¹⁰⁰	10 ⁻¹¹⁵	10 ⁻⁷³	10 ⁻¹¹⁵
P _{H2}	10 ⁻⁵¹	10 ⁻⁵⁵	10 ⁻⁶¹	10 ⁻⁶⁹	10 ⁻⁷⁸	10 ⁻⁵¹	10 ⁻⁷⁸
Парагенезис	Кварц, пирит, киноварь, гематит	Кварц, пирит, киноварь, гематит	Кварц, пирит, киноварь	Кварц, пирит, киноварь	Кварц, пирит, киноварь, антимонит	Кварц, пирит, киноварь, гематит	Кварц, пирит, киноварь, антимонит

Примечание. ПК "Селектор", молярное кол-во вещества в фазах, парциальное давление газов - в барах. Общее давление 200 бар.

те это достигается путем введения в ранее проанализированную систему от одного до тридцати молей CaCO₃. Результаты этого моделирования приведены в табл. 15 и 16.

Как следует из анализа результатов повышение содержания карбонатного материала на фоне снижения температуры приводит к смене кварц-пирит-киноварного парагенезиса с гематитом (200 °C), сенармонитом (150 °C) и антимонитом (100 °C) парагенезисами

Т а б л и ц а 15. Взаимодействие галогенидсодержащего магматогенного флюида (газ, жидкость) с обводненными зонами при наличии во вмещающих породах карбонатного материала

Соединение	1 моль CaCO_3			
	250 °C	200 °C	150 °C	100 °C
I	2	3	4	5
Ca^{2+}	0,099	0,099	0,098	0,097
CaCO_3	0,0	0,0	0,0	0,0
CaHCO_3^+	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
CaOH^+	0,0	0,0	0,0	0,0
H_4SiO_4	0,0105	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$3,98 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
H_3SiO_4	$4,8 \cdot 10^{-11}$	0,0	0,0	0,0
H_2SO_4	0,0	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
HSO_4^-	0,0	0,028	$8,3 \cdot 10^{-2}$	0,17
HCl	0,199	0,0437	$9,79 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
Cl^-	0,296	0,45	1,30	2,17
H_2S^0	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
HS^-	$5,8 \cdot 10^{-10}$	0,0	0,0	0,0
H_3AsO_3	1,29	1,29	1,29	1,29
SbCl_4^-	0,695	0,692	0,487	0,273
$\text{Sb}(\text{OH})_3$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	0,79	0,792	0,79	0,79
HCO_3^-	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Fe^{2+}	$4,96 \cdot 10^{-2}$	0,265	0,68	1,05
Fe^{3+}	$3,43 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,08 \cdot 10^{-7}$
FeCl_4^-	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
HgCl_2	$7,49 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
HgCl_3^0	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Hg^0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sb_2S_3	0,0	0,0	0,0	2,12
Sb_2O_3	0,0	0,0	0,0	0,0
FeAsS	0,0	0,0	1,04	0,0
SiO_2	5,89	5,93	5,96	5,99
CaCO_3	0,0	0,0	0,0	0,0
FeS_2	5,5	5,35	5,07	1,44
Fe_2O_3	3,0	1,98	0,0	0,0
HgS	8,99	9,0	9,0	9,0

I	2	3	4	5
AsS	0,0	0,0	0,0	0,0
Eh	0,14	0,24	0,25	0,28
pH	0,35	0,47	0,56	0,47
P _{O2}	10 ⁻⁸³	10 ⁻⁸⁹	10 ⁻¹⁰⁰	10 ⁻¹¹⁵
P _{H2}	10 ⁻⁵²	10 ⁻⁶¹	10 ⁻⁶⁸	10 ⁻⁷⁸
Парагенезис	Кварц, пирит, киноварь,	Кварц, пирит, киноварь, гематит	Кварц, пирит, киноварь, сенармонтит	Кварц, пирит, киноварь, антимонит

Примечание см. в табл. I4.

кварц-арсенопирит-антимонит-реальгар-самородная ртуть (см. табл. I5) и кварц-арсенопирит-антимонит-сенармонтит-самородная ртуть-кальцит (см. табл. I6). Водные растворы, сформированные в реакционной зоне, характеризуются отрицательными значениями Eh при pH, не превышающими величин 3,69 (250 °C) – 3,42 (100 °C). В составе водного раствора, сформированного в реакционной зоне, в заметных количествах должны присутствовать такие компоненты, как Ca^{2+} , сансо_3^+ , Cl^- , H_3AsO_3 , SbCl_4^- и HCO_3^- . Максимальные содержания сероводорода не должны превышать величин $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л и растворенного кремнезема – $0,01-8,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Дальнейшая эволюция водных растворов должна проходить в направлении более полной их нейтрализации материалом вмещающих пород с формированием в ореольной зоне околорудных измененных пород, представляющих собой именно продукты кислотного выщелачивания, широко распространенных в пределах рудных полей ртутно-сурьмяно-мышьяковых месторождений.

Таким образом, в ходе физико-химического моделирования на ЭВМ выявляются основные закономерности развития рудообразующего процесса, в котором основной причиной рудоотложения является взаимодействие эндогенного флюида, обогащенного летучими и расплавленными галогенидами рудных и нерудных элементов, с обводненными горизонтами вмещающих пород. Образующиеся при этом кислые и ультракислые растворы, активно взаимодействуя с материалом вмещающих пород, формируют зоны околорудных измененных пород, по составу отвечающих продуктам кислотного выщелачивания.

Однако эволюционное развитие гидротермального процесса,

Т а б л и ц а 16. Влияние количества карбонатного материала на продукты взаимодействия эндогенного флюида с водами поверхностного формирования

Соединение	30 молей CaCO_3		10 молей CaCO_3	
	250 °C	100 °C	250 °C	200 °C
Ca^{2+}	1,74	1,74	0,96	0,96
CaCO_3^0	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$
CaHCO_3^+	0,88	0,0856	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
CaOH^+	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$4,35 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$
H_4SiO_4^0	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,01	$6,84 \cdot 10^{-3}$
H_2SiO_4^0	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-11}$
HCl^0	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	0,41	0,202
Cl^-	3,56	3,56	1,94	2,07
H_2S^0	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$	0,0576	$3,2 \cdot 10^{-3}$
HS^-	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$
H_3AsO_3^0	0,108	0,108	0,0866	$7,5 \cdot 10^{-3}$
SbCl_4^-	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	0,205	0,22
$\text{Sb}(\text{OH})_3^0$	$5,06 \cdot 10^{-5}$	$7,11 \cdot 10^{-5}$	$6,65 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$
H_2CO_3^0	2,49	2,49	1,63	1,62
HCO_3^-	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$
Hg^0	9,0	9,0	9,0	9,0
Sb_2S_3	2,67	2,67	2,43	2,35
Sb_2O_3	0,833	0,833	0,0	0,0
FeAsS	12	12	12	12
SiO_2	5,92	5,95	5,89	5,93
CaCO_3	13,13	13,10	0,0	0,0
HgS	0,0	0,0	0,0	0,0
AsS	0,0	0,0	0,099	0,92
Bn	-0,66	-0,56	-0,29	-0,22
Pn	3,69	3,42	0,79	0,47
P_{O_2}	10-100	10-III	10-98	10-108
P_{H_2}	10-44	10-49	10-46	10-51
Парагенезис	Кварц, арсенопирит, антимонит, сенармонит, кальцит, самородная ртуть	Кварц, арсенопирит, антимонит, сенармонит, кальцит, самородная ртуть	Кварц, арсенопирит, антимонит, реальгар, самородная ртуть	Кварц, арсенопирит, антимонит, реальгар, самородная ртуть

Примечание см. в табл.14

если судить по анализу материалов Узон-гейзерной гидротермальной рудообразующей системы Камчатки (Карпов, Павлов, 1976), на этом не может быть прекращен. Дальнейший подъем к поверхности гидротермальных растворов, возникших в результате взаимодействия эндогенного флюида и вадозных вод, осуществляющийся в результате

наличия градиента давления и "всплывания" газонасыщенных разуплотненных гидротермальных растворов в трещиновато-пористых породах кальдеры, насыщенных холодными водами поверхностного формирования, осложняется процессами взаимодействия этих растворов и вмещающих пород, а также интенсификацией процессов окисления восстановленных компонентов гидротерм в приповерхностных условиях кислородом воздуха. Данный процесс изучен нами достаточно детально (Павлов, 1976; Карпов, Павлов, 1976 и др.). Поэтому возможно физико-химическое моделирование на ЭВМ протекания гидротермального процесса на втором структурном этаже, учитывая уже известные параметры гидротермальной системы в приповерхностных условиях.

Вариант II. Моделирование взаимодействия гидротермальных растворов в приповерхностных условиях с материалом вмещающих пород при их смешении с обогащенными кислородом поверхностными водами. Моделирование проводилось в системе, состоящей из 15 независимых (As, Sb, Mg, Fe, Na, Ca, Hg, Al, Si, Cl, S, C, N, H, O) и 118 зависимых компонентов. Расчеты по программе "Селектор" выполнялись в трехфазной системе:

1. Водный раствор (O_2 , H_2 , $H_4SiO_4^0$, $H_2SiO_4^{2-}$, SiO_4^{4-} , Cl^- , $H_2SO_4^0$, HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_2S^0 , HS^- , S_2^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_3^-$, AsO_3^{3-} , $H_3AsO_4^0$, $H_2AsO_4^-$, AsO_4^{3-} , HCl^0 , $NaSO_3^-$, $NaSO_4^{2-}$, S^{2-} , AsS_2^- , $NaSS_2^-$, SbS_2^- , $HSb_2S_4^0$, $Sb(OH)_2^+$, $Sb(OH)_3^0$, $Sb(OH)_4^-$, Hg^{2+} , $Hg(OH)_2^0$, Hg^+ , $HgCl^+$, $HgCl_2^0$, $HgCl_3^-$, $Hg(HS)_2^0$, HgS_2^{2-} , $HgS_2O_3^0$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $FeCl_4^-$, $FeCl_3^-$, $FeCl_2^0$, $Fe(HS)^+$, $Fe(OH)_3^-$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe(OH)_2^0$, NH_4^+ , Ca^{2+} , $CaCO_3^0$, $CaHCO_3^+$, $Ca(OH)^+$, Mg^{2+} , $MgCO_3^0$, $MgHCO_3^+$, $Mg(OH)^+$, Na^+ , $NaCl^0$, $NaCO_3^0$, $NaHCO_3^0$, Al^{3+} , $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_3^0$, $H_2CO_3^0$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , H^+ , H_2O^0).

2. Газовая фаза (O_2 , H_2 , H_2O , CH_4 , CO , CO_2 , $SiCl_4$, H_2S , NH_3 , NO , NO_2 , $AsCl_3$, $SbCl_3$, $HgCl_2$, Hg^0 , S_2 , N_2).

3. Твердая фаза (As_2S_3 , AsS , As_2O_3 , Sb_2S_3 - антимонит, $FeAsS$, Sb_2O_3 - сенармонтит, HgS - киноварь, HgS - метацин-набарит, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - каолинит, SiO_2^- - кварц, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ - скородит, SiO_2 - тридимит, $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ - пиррофиллит, $NaAlSi_3O_8$ - альбит, $CaAl_2Si_2O_8$ - анортит, $CaSiO_3$, $MgSiO_3$, $FeSiO_3$, $CaCO_3$).

Исходный химический состав экспериментальной системы был сформирован из конкретного материала, характеризующего средний

состав пемзовых псефитовых туфов (вмещающая толща), на поверхности которых из устья скважины С-4 изливаются гидротермальные растворы с температурой 95 °С. Общее количество воды, как растворителя, доведено до 20 л, для которого и было получено первое решение. Таким образом, было взято 20 л исходного растворителя и 1 кг пемзовых псефитовых туфов состава (вес.%):

SiO_2 - 63,42; Al_2O_3 - 14,8; Fe_2O_3 - 1,43; FeO - 2,04; MgO - 1,21; CaO - 3,52; Na_2O - 3,08. Спонтанные газы скважины С-4, введенные в систему, характеризуются следующими величинами (объем.%):

H_2 - 5,23; N_2 - 18,35; CO_2 - 58,58; H_2S - 6,04; CH_4 - 10,35.

Раствор скважины С-4 имеет следующий состав (мг/л): NH_4^+ - 4,5; Na^+ - 1190; Ca^{2+} - 48,1; Mg^{2+} - 0,6; Fe^{3+} - 0,1; As - 12,5; Cl^- - 1970; SO_4^{2-} - 102,7; HCO_3^- - 58; H_4SiO_4^0 - 334; H_2S - 21,4. Общая минерализация - 4347,5 мг/л, $\text{pH} = 7,55$. Помимо этого в исходный химический состав были введены основные рудные элементы, отвечающие их среднему содержанию в гидротермах Узона, с повышением общего количества H_2S в системе до 2 молей. В итоге начальный состав системы был охарактеризован следующими величинами (мольные количества): As - 0,002; Sb - 0,0001; Hg - 0,000001; Fe - 0,45017; Na - 1,517; Ca - 0,63; Mg - 0,30021; Al - 2,90037; Si - 10,605; Ce - 0,56; S - 0,0168; C - 0,0096; N - 0,0025; H - 2220,4; O - 1137,85. Модельные расчеты проводились для температуры 95 °С, отвечающей температуре кипения растворов при давлении 1,03 бар.

В ходе расчетных исследований для указанного выше исходного состава получены численные данные, наиболее полно характеризующие формы нахождения соединений (зависимые компоненты) в газовой фазе, растворе и в твердых фазах и соответствующие данным, полученным при непосредственных измерениях параметров водного раствора и состава газовой фазы.

Прежде всего следует подчеркнуть, что расчетная величина pH и E_h равновесного раствора (соответственно 8,25 и -0,57 В) приближается к непосредственно замеренным pH раствора скважины, но заметно отличается по E_h в сторону его восстановленности, что связано, скорее всего, с влиянием кислорода, растворенного в вадозных водах, вовлеченных в природную гидротермальную систему. Проведенное нами ранее моделирование влияния кислорода в приповерхностных условиях (Павлов, Третьяков, 1986) показало, что минеральная зональность в приповерхностной зоне рудоотложения чет-

ко коррелируется с изменением таких параметров, как Eh и pH, которое предопределяется насыщением системы свободным кислородом. Примечательно, что в составе расчетных твердых фаз, равновесных с раствором, обязательно присутствие кварца, каолинита и марказита, что соответствует непосредственным наблюдениям. Наличие остаточного магнезиально-кальциевого пироксена в равновесных фазах расчетных данных вероятнее всего свидетельствует о неполной переработке исходных туфов. Остальные компоненты, судя по расчетам, находятся в газовой фазе и в водном растворе в соответствующих формах. Наиболее высокими концентрациями (моляльность, пересчитанная на 1 кг H₂O) характеризуются следующие компоненты: H₄SiO₄⁰ - 1,23·10⁻³; H₃SiO₄⁻ - 3·10⁻⁴; Cl⁻ - 0,028; H₂S⁰ - 5,07·10⁻⁴; HS⁻ - 0,053; NaSS₂⁻ - 0,0001; Sbs₂⁻ - 5·10⁻⁶; NH₄⁺ - 1·10⁻⁴; Ca²⁺ - 2,7·10⁻³; Mg²⁺ - 1,2·10⁻⁴; Na⁺ - 0,076. И, наконец, в составе газовой фазы, равновесной с гидротермальным раствором, преобладающими компонентами являются H₂O, H₂, CH₄, NH₃, H₂S.

Анализируя результаты и сопоставляя их с данными, полученными при непосредственном изучении гидротермальной системы кальдеры вулкана Узон, следует подчеркнуть достаточно хорошую их сходимость. При этом следует иметь в виду, что хотя исходные данные в первом приближении отвечают природному материалу, тем не менее близкая аналогия свидетельствует не только о корректности расчетов и реальности входных данных, но и о возможностях программного комплекса "Селектор" для моделирования сложных природных систем. Принимая во внимание данное обстоятельство, были продолжены работы по физико-химическому моделированию с целью состыковки данных первого и второго варианта расчетов. Для этого взятая за основу матрица варианта II была использована для дальнейшего моделирования эволюции рудообразующей гидротермальной системы при подъеме гидротерм от зоны встречи магматогенного флюида и вадозных вод до земной поверхности в условиях роста окислительного потенциала системы, обусловленного возрастанием концентрации свободного кислорода в водах поверхностного формирования.

Для решения поставленной задачи в исходный химический состав матрицы варианта II вводилось дополнительное количество рудных элементов и, в первую очередь, мышьяка, сульфидной и сульфатной серы, а также свободного кислорода с целью приближения системы к результатам расчетов варианта I с последующим прибли-

жением к решению варианта II, а значит и к измеренным непосредственно на термальном поле параметрам гидротермальной системы. Было просчитано более 50-ти вариантов, позволяющих проследить характер взаимодействия синтезированных гидротермальных растворов с вмещающими породами, в ходе которого нейтрализация кислых гидротермальных растворов вмещающими породами должна была сопровождаться формированием зон околорудных измененных пород и зональным отложением рудных минералов. Ниже рассмотрим некоторые из вариантов для иллюстрации отмеченных закономерностей. Результаты этих расчетов сведены в табл. I7.

Вариант III. Итак, судя по результатам расчетов, приведенным в табл. I7, при выходе на дневную поверхность гидротермальных растворов, сформированных в результате взаимодействия эндогенного флюида с вадозными водами в зоне смешения, в результате незначительного обогащения системы свободным кислородом (+ 4 моля) и взаимодействия этих растворов с вмещающими породами на фоне незначительного снижения pH и при отрицательных значениях E_h должно происходить формирование устойчивого кварц-каолинит-марказитового парагенезиса с сохранением в субстрате пироксенов и следовых количеств кальцита. Минералы сурьмы, ртути и мышьяка отсутствуют. В растворе концентрации соединений этих элементов в соответствующих формах присутствуют в количествах, отвечающих 20-кратному разбавлению исходного количества введенных в систему компонентов.

Последовательный ввод в систему дополнительных количеств SO_3 , как продуктов окисления сульфидной и самородной серы в приповерхностных условиях (соответственно 0,5 и 1,5 моля), приводит к заметному возрастанию кислотности и окислительного потенциала системы в целом, что на фоне высоких концентраций кислотных компонентов в растворе способствует более полному изменению вмещающих пород и появлению в составе парагенетической ассоциации помимо кварца, каолинита и марказита таких рудных минералов, как антимонит и самородная ртуть ($pH = 4,12$; $E_h = -0,07$ В), а при более высокой активности SO_3 - аурипигмента, антимонита и киновари ($pH = 1,99$; $E_h = 0,12$ В).

Сопоставление полученных данных с результатами физико-химического моделирования, приведенными в табл. I5 и I6, позволяет отметить определенное сходство систем по полученным параметрам,

Т а б л и ц а 17. Влияние изменения исходного химического состава (ИХС) на параметры системы в зоне взаимодействия сформированных в зоне смешения водных растворов с вмещающими породами на окислительном геохимическом барьере.

Соединение, состав	+4 моля O	+0,5 моля SO ₃	+1,5 моля SO ₃
H ₄ SiO ₄ ⁰	1,2·10 ⁻³	1,23·10 ⁻³	1,23·10 ⁻³
H ₃ SiO ₄ ⁻	1,2·10 ⁻⁴	2,4·10 ⁻⁸	0,0
Cl ⁻	2,8·10 ⁻²	2,8·10 ⁻²	2,8·10 ⁻²
SO ₄ ²⁻	4,6·10 ⁻²	7,0·10 ⁻²	0,05
HSO ₄ ⁻	0,0	0,0	0,1
H ₂ S ₀ ⁰	3,2·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻³	3,6·10 ⁻³
HS ⁻	9,5·10 ⁻³	3,1·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁷
H ₃ AsO ₃ ⁰	1,9·10 ⁻⁹	1,7·10 ⁻⁷	1,3·10 ⁻⁵
AsS ₂ ⁻ , HAsS ₂ ⁻	9,4·10 ⁻⁵	7,0·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻⁵
SbS ₂ ⁰	5,0·10 ⁻⁶	4,8·10 ⁻⁸	3,7·10 ⁻¹⁰
Hg ⁰	4,8·10 ⁻⁸	4,7·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸
HgS ₂ ²⁻	2,3·10 ⁻⁹	0,0	0,0
NH ₄ ⁺	2,7·10 ⁻⁶	5,9·10 ⁻⁶	2,3·10 ⁻⁵
Ca ²⁺	2,6·10 ⁻²	3,0·10 ⁻²	0,03
Mg ²⁺	1,12·10 ⁻³	1,5·10 ⁻²	0,015
Na ⁺	7,6·10 ⁻²	7,6·10 ⁻²	0,076
NaCl ⁰	2,6·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵	2,3·10 ⁻⁵
Al ³⁺	0,0	0,0	0,013
Al(OH) ₄ ⁻	1,0·10 ⁻⁷	0,0	0,0
H ₂ CO ₃ ⁰	6,5·10 ⁻⁷	7,6·10 ⁻⁵	8,0·10 ⁻⁵
HCO ₃ ⁻	2,4·10 ⁻⁵	6,1·10 ⁻⁷	4,7·10 ⁻⁹
pH	7,82	4,12	1,99
Eh	-0,4	-0,07	0,12
P _O ₂	10 ⁻⁵⁵	10 ⁻⁵¹	10 ⁻⁵⁰
P _H ₂	10 ^{-4,6}	10 ^{-6,18}	10 ^{-7,2}
P _{CO} ₂	10 ^{-4,2}	10 ^{-2,1}	10 ^{-2,1}
P _H ₂ S	10 ^{-2,1}	10 ^{-0,95}	10 ^{-0,95}
P _{NH} ₃	10 ⁻⁶	10 ^{-9,4}	10 ⁻¹⁰
P _{Hg} ₀	10 ^{-7,35}	10 ^{-7,3}	10 ⁻⁸
As ₂ S ₃	0,0	0,0	5,7·10 ⁻⁴
AsS	0,0	0,0	0,0

Соединение, состав	+4 моля O	+0,5 моля SO ₃	+1,5 моля SO ₃
Sb ₂ S ₃	0,0	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
FeAsS	0,0	0,0	0,0
Sb ₂ O ₃	0,0	0,0	0,0
HgS	0,0	0,0	$7,9 \cdot 10^{-7}$
Hg ⁰	0,0	$5,5 \cdot 10^{-8}$	0,0
FeS ₂	0,45	0,45	0,45
Al ₂ [Si ₂ O ₅](OH) ₄	1,45	1,45	1,31
SiO ₂	7,29	7,68	7,96
CaSiO	0,1	0,0	0,0
MgSiO ₃	0,27	0,0	0,0
CaCO ₃	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,0	0,0
Парагенезис	Кварц, каолинит, марказит, Са-Mg-пироксен, кальцит	Кварц, каолинит, марказит, антимонит (следы), ртуть (следы)	Кварц, каолинит, марказит, аурипигмент, антимонит, киноварь

Примечание. ПК "Селектор", T = 95 °C, P = 1,03 бар. Начальный ИХС отвечает ИХС варианта П.

содержаниям элементов в растворе и парагенетическим ассоциациям, возникающим при взаимодействии гидротермальных растворов с вмещающими породами.

Кроме того, хорошая сходимость расчетных данных с непосредственно измеренными на термальных полях Узона величинами pH, Eh и концентрациями компонентов в равновесных растворах позволяет надеяться, что намеченный моделированием путь эволюции флюидных рудообразующих систем достаточно правдоподобен. А это, в свою очередь, означает, что должны существовать два уровня оруденения. Первый, основной уровень находится на фронте встречи магматогенного флюида с горизонтом вадозных вод, где происходит основная разгрузка полезных компонентов в виде определенных минеральных парагенетических ассоциаций, а также зарождение кислых с восстановительными свойствами гидротермальных растворов. Последние, взаимодействуя с субстратом вмещающих пород и нейтрализуясь, об-

разуют около рудных залежей ореолы измененных пород соответствующего состава. В конкретном модельном случае это кварц-каолинит-пиритовые зоны. Приближаясь к приповерхностному окислительному геохимическому барьеру, водные растворы, pH которых стабилизировалась в интервале близнейтральных-слабощелочных значений, вновь начинают приобретать кислую реакцию, способствующую появлению рудных парагенетических ассоциаций с выносом на поверхность целого ряда растворенных компонентов.

Вариант IV. Следующий этап моделирования – это изучение эволюционного развития рудообразующей системы, эндогенная флюидная составляющая которой обогащена галогенидами рудных элементов, а возникающий при смешении флюида и вадозных вод гидротермальный раствор в определенном интервале температур и давлений взаимодействовал с туфами вмещающей толщи, формируя зону измененных пород при росте окислительного потенциала системы. Для этого исходный химический состав варианта II дополнялся 0,1 моля SiCl_4 , по 0,1 моля AsCl_3 , SbCl_3 , HgCl_2 , а также по 1 молю H_2S и CO_2 , что в конечном счете должно было отвечать концентрации хлора в гидротермальных растворах кальдеры Узон при выходе их на поверхность, отвечающей разбавлению исходного флюида в 20 раз (т.е. достижению содержания хлора в форме отрицательного иона до 2–3 г/л). Результаты расчетных исследований сведены в табл. 18.

Анализ полученного цифрового материала свидетельствует о том, что в ходе взаимодействия исходного магматогенного флюида, содержащего рудные и петрогенные элементы в соответствующих формах (оксиды, галогениды и др.), с вадозными водами действительно должен сформироваться гидротермальный раствор, отвечающий 20-кратному разбавлению флюида. Моделирование последующего взаимодействия этого раствора с материалом туфового горизонта при достижении равновесия, как свидетельствуют расчеты (см. табл. 18, подвариант I), позволяет получить водный раствор при его выходе на поверхность с параметрами, отвечающими природным растворам определенного класса гидротермальных источников кальдеры Узон. При этом, как мы видим, не только величины pH и сформированный минеральный парагенезис отвечают конкретным участкам термальных полей Узона, но и содержания элементов в растворе и их формы в первом приближении соответствуют непосредственно измененным их содержаниям в ряде источников термальных полей кальдеры Узон (Карпов, Павлов, 1976).

Т а б л и ц а 18 Взаимодействие галогенидов мышьяка, сурьмы, ртути и кремния с обводненными пемзовыми туфами

Подварианты	I	2	3	4
Соединение, состав	95 °C I,03 бар	95 °C I,03 бар	200 °C 100,0 бар	95 °C I,03 бар
H ₄ SiO ₄ ⁰	1,23·10 ⁻³	1,23·10 ⁻³	6,4·10 ⁻³	1,23·10 ⁻³
H ₃ SiO ₄ ⁻	3,3·10 ⁻⁵	1,29·10 ⁻⁹	1,4·10 ⁻⁷	1,8·10 ⁻⁸
Cl ⁻	0,088	0,089	0,088	0,089
HSO ₄ ⁻	0,0	0,01	0,017	8,7·10 ⁻⁴
SO ₄ ²⁺	0,0	0,036	0,025	0,04
H ₂ S ⁰	7,8·10 ⁻⁷	3,3·10 ⁻⁵	0,029	3,0·10 ⁻⁵
HS ⁻	8,1·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁻⁸	4,6·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁷
H ₃ AsO ₃ ⁰	3,8·10 ⁻³	5,14·10 ⁻³	0,042	0,018
H ₂ AsO ₃ ⁻	7,7·10 ⁻⁵	4,0·10 ⁻⁵	8,9·10 ⁻⁹	2,0·10 ⁻⁷
AsS ₂ ⁻	3,2·10 ⁻⁵	3,9·10 ⁻⁶	2,1·10 ⁻³	1,5·10 ⁻⁴
HasS ₂ ⁻	1,2·10 ⁻³	2,9·10 ⁻⁶	0,011	2,1·10 ⁻⁴
SbS ₂ ⁻	9,1·10 ⁻⁷	2,5·10 ⁻¹⁰	4,1·10 ⁻⁶	3,3·10 ⁻⁹
Sb(OH) ₃ ⁰	9,5·10 ⁻⁶	2,8·10 ⁻⁸	1,6·10 ⁻⁹	3,4·10 ⁻⁸
Sb(OH) ₄ ⁻	1,2·10 ⁻⁸	0,0	0,0	0,0
Hg ⁰	4,5·10 ⁻³	8,7·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁻⁵	3,5·10 ⁻⁶
Hg(HS) ₂	0,0	0,0	2,5·10 ⁻⁷	0,0
NH ₄ ⁺	9,2·10 ⁻⁶	9,4·10 ⁻⁷	1,26·10 ⁻⁴	4,45·10 ⁻⁷
Ca ²⁺	1,6·10 ⁻⁴	0,032	0,031	0,032
Mg ²⁺	1,16·10 ⁻²	1,5·10 ⁻²	0,015	0,015
Na ⁺	7,6·10 ⁻²	0,076	0,076	0,0765
NaCl ⁰	9,5·10 ⁻⁵	7,9·10 ⁻⁵	8,0·10 ⁻⁷	7,9·10 ⁻⁵
Al(OH) ₄ ⁻	2,8·10 ⁻⁸	0,0	1,3·10 ⁻⁹	0,0
H ₂ CO ₃ ⁰	1,0·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³	0,055	1,27·10 ⁻³
HCO ₃ ⁻	1,05·10 ⁻²	5,2·10 ⁻⁷	4,8·10 ⁻⁵	7,4·10 ⁻⁶
CO ₃ ²⁻	7,2·10 ⁻⁵	0,0	1,3·10 ⁻⁹	0,0
As ₂ S ₃	0,0	0,0	0,0	0,37
Sb ₂ S ₃	0,05	0,05	0,05	0,05
HgS	0,0	0,1	0,1	0,1
FeS ₂	0,45	0,45	0,45	0,45
Al ₂ [Si ₂ O ₅](OH) ₄	1,45	1,45	1,45	1,45
SiO ₂	7,73	7,78	7,68	7,78

Подварианты	I	2	3	4
Соединение, состав	95 °C 1,03 бар	95 °C 1,03 бар	200 °C 100,0 бар	95 °C 1,03 бар
MgSiO ₃	0,047	0,0	0,0	0,0
CaCO ₃	0,626	0,0	0,0	0,0
pH	7,28	2,85	3,96	4,00
Eh	-0,39	0,05	-0,17	-0,05
P _{O₂}	10 ⁻⁵⁶	10 ⁻⁴⁹	10 ⁻⁶⁵	10 ⁻⁵⁰
P _{H₂}	10 ^{-3,8}	10 ^{-7,2}	10 ⁻³¹	10 ^{-6,7}
P _{CO₂}	10 ⁻¹	10 ^{-0,9}	10 ⁻²⁶	10 ⁻⁹²
P _{CH₄}	10 ^{-1,8}	10 ⁻¹⁵	10 ⁻³⁶	10 ⁻¹³
P _{CO}	10 ^{-8,4}	10 ⁻¹¹	10 ⁻³⁴	10 ⁻¹¹
P _{H₂S}	10 ^{-4,7}	10 ⁻³	10 ⁻²⁷	10 ⁻³
P _{NH₃}	10 ⁻⁶	10 ⁻¹¹	10 ⁻³¹	10 ⁻¹⁰
P _{Hg⁰}	10 ^{-2,3}	10 ⁻⁶	10 ⁻³¹	10 ^{-5,4}
P _{N₂}	10 ^{-3,2}	10 ^{-3,9}	10 ⁻²⁴	10 ^{-3,9}
Парагенезис	Кварц+каолинит+Mg-пироксен+кальцит+марказит+антимонит	Кварц+каолинит+марказит+киноварь+антимонит	Кварц+каолинит+марказит+киноварь+антимонит	Кварц+каолинит+марказит+киноварь+антимонит+аурипигмент

Примечание. Вариант IV, ПК "Селектор", мольное кол-во вещества в фазах, парциальное давление газов - в барах.

С учетом возрастания окислительного потенциала системы при выходе гидротермальных растворов на поверхность (см. табл. 18, подвариант 2), что в модельном варианте достигается введением в ИХС системы 1 моля SO₃, происходит возрастание кислотности равновесного раствора, появление в составе минеральных парагенетических ассоциаций киновари при исчезновении равновесного ранее пироксена и кальцита. В растворенном состоянии, судя по анализируемым материалам, за пределы формирования зоны минерализации выносятся как петрогенные, так и рудные элементы в формах, соот-

ветствующих величине pH и Eh синтезированного раствора. Это относится к кремнию, кальцию, магнию, натрию, сере и хлору, а также рудным элементам и, в первую очередь, к мышьяку. Аналогии химизму синтезированных растворов могут быть также найдены среди термальных источников Узона (Карпов, Павлов, 1976).

Возрастание активности мышьяка и серы, моделируемое путем дополнительного введения в исходный химический состав 1 моля As и 1 моля S, при более высоких температурах и давлениях (см. табл. 18, подвариант 3), не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям в составе минеральных парагенетических ассоциаций, но сказывается на возрастании pH и восстановительности равновесного раствора, а также на качественном и количественном составе растворенных компонентов. И в первую очередь это сказывается на увеличении концентраций оксидных, сульфидных и гидросульфидных форм мышьяка. Вероятнее всего можно предположить, что подобные равновесные соотношения достигаются в зонах смешения магматогенного флюида и вадозных вод поверхностного формирования, что моделируется в данном подварианте температурой в 200 °C и давлением 100 бар, что соответствует глубине порядка 1 км от поверхности. Подъем гидротерм к поверхности с охлаждением растворов до 95 °C (см. табл. 18, подвариант 4), что может достигаться разбавлением более холодными вадозными водами, приводит к тому, что на фоне относительного повышения кислотности равновесного раствора формируется устойчивый минеральный парагенезис кварц-каолинит-марказит-киноварь-антимонит-аурипигмент с общим заметным понижением концентрации растворенного мышьяка. Как и в предыдущем случае аналогии химизму синтезированных растворов, как и равновесному минеральному парагенезису, могут быть обнаружены среди источников термальных полей Узона (Карпов, Павлов, 1976).

Однако на этом этапе не заканчивается эволюционное развитие гидротермальной рудообразующей системы при выходе растворов на поверхность, ибо влияние кислорода воздуха, как окислительного агента, должно приводить к дальнейшему окислению элементов переменной валентности, исчезновению соединений с сульфидной серой и появлению оксидных соединений. Ранее этот вариант (Павлов, Третьяков, 1986) был нами смоделирован на ограниченной матрице с учетом реальных содержаний компонентов Центрального источника

кальдеры Узон при насыщении системы кислородом воздуха. При этом учитывалось, что в пределах источника происходит повышение общего содержания мышьяка и железа. Это позволило при моделировании на ЭВМ по программе "Селектор" получить именно тот парагенезис минералов, который распространен в зоне окисления термальных источников Узона. Прежде всего это касается такого минерала, как скородит ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В частности, в изучаемой нами системе источника Центральный повышение общего содержания мышьяка и железа до 10 молей с учетом свободного кислорода воздуха позволило в кислых окислительных условиях ($\text{pH} = 0,43$; $E_h = 1,18 \text{ В}$) при содержании в растворе $\text{Fe}^{3+} 0,66 \cdot 10^{-2}$ моль/л и предельно высоких концентрациях соединений пятивалентного мышьяка ($\text{H}_3\text{AsO}_4^\circ, \text{H}_2\text{AsO}_4^-$) сформировать парагенезис скородит (8,01 моля), ярозит (0,995 моля) и сенармонтит ($0,2 \cdot 10^{-5}$ моля). Исходя из результатов и учитывая полевые наблюдения нами сделан вывод, что подобные условия могут быть реализованы на термальных полях Узона при окислении и испарении исходных термальных растворов на окислительном геохимическом барьере.

В исследуемой нами более сложной системе (вариант IV) также смоделировано дальнейшее увеличение окислительного потенциала при излиянии гидротермальных растворов на поверхность с учетом повышения общего содержания трехвалентного железа и пятивалентного мышьяка (привнос железа и мышьяка растворами, повышение их концентрации при испарении растворителя и т.п.). В результате расчета многочисленных подвариантов формирования равновесного раствора и минеральных парагенетических ассоциаций было получено решение, позволяющее более полно охарактеризовать физико-химические условия в зоне окисления гидротермальных растворов при их выходе на поверхность. Прежде всего выяснилось, что появление скородита (0,45 моля) в ассоциации с кварцем (10,7 моля) и сенармонтитом Sb_2O_3 (0,044 моля) при температуре 95°C и давлении 1,03 бар в зоне максимальной аэрации изливающихся источников и бессточных грифонов возможно при возрастании кислотности ($\text{pH} = 0,73$) и окислительного потенциала системы ($E_h = 1,11 \text{ В}$). При этом для растворов, пришедших в равновесие с окружающей средой, характерны высокие содержания (в моль/л) целого ряда простых и сложных соединений рудных и петрогенных элементов, устойчивых в кислых окислительных условиях: $\text{H}_3\text{AsO}_4^\circ - 16,2$; $\text{H}_2\text{AsO}_4^- - 0,12$;

$\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 7,1 \cdot 10^{-4}$; $\text{Cl}^- - 0, \text{II}$; $\text{HSO}_4^- - 0,77$; $\text{SO}_4^{2-} - 0,057$; $\text{HCl}^\circ - 10^{-5}$; $\text{Sb}(\text{OH})_2^+ - 7,8 \cdot 10^{-4}$; $\text{Sb}(\text{OH})_3^\circ - 7,2 \cdot 10^{-5}$; $\text{HgCl}_2^\circ - 6,2 \cdot 10^{-3}$; $\text{HgCl}_2^- - 4,1 \cdot 10^{-4}$; $\text{Fe}^{3+} - 1,4 \cdot 10^{-4}$; $\text{FeCl}_4^- - 1,7 \cdot 10^{-9}$; $\text{FeCl}_2^\circ - 6 \cdot 10^{-5}$; $\text{FeCl}_3^\circ - 5,1 \cdot 10^{-7}$; $\text{Ca}^{2+} - 0,047$; $\text{Mg}^{2+} - 0,022$; $\text{Na}^+ - 0, \text{II}$; $\text{NaCl}^\circ - 9 \cdot 10^{-5}$; $\text{Al}^{3+} - 0,22$; $\text{Al}(\text{OH})_2^+ - 4,6 \cdot 10^{-4}$; $\text{Al}(\text{OH})_3^\circ - 2,9 \cdot 10^{-4}$. Отмечены высокие парциальные давления окисленных газов в смеси, равновесной с жидкой и твердой фазами моделируемой системы (в барах): $\text{O}_2 - 10^{-0,51}$; $\text{CO}_2 - 10^{-1,5}$; $\text{HgCl}_2 - 10^{-3,5}$; $\text{N}_2 - 10^{-4,5}$. Примечательно, что парциальные давления галогенидов рудных и петрогенных элементов хотя и выражаются умеренно низкими значениями, тем не менее подчеркивают возможность транспортировки в галогенидной форме ряда рудных и петрогенных элементов: $\text{SiCl}_4 - 10^{-47}$; $\text{AsCl}_3 - 10^{-29}$; $\text{SbCl}_3 - 10^{-11}$; $\text{HgCl}_2 - 10^{-3,5}$; $\text{Hg}^\circ - 10^{-20}$. Как и следовало ожидать, восстановленные газы имеют предельно низкие величины парциальных давлений: $\text{H}_2 - 10^{-32}$; $\text{CH}_4 - 10^{-114}$; $\text{CO} - 10^{-37}$; $\text{H}_2\text{S} - 10^{-97}$.

Таким образом, физико-химическое моделирование на ЭВМ равновесных соотношений в системах магматогенный флюид - вадозные воды и новообразованные гидротермальные рудообразующие растворы - вмещающие породы с учетом возрастания содержания кислорода в водах поверхностного формирования, которыми разбавляются гидротермы, позволяет выявить ряд основных физико-химических закономерностей при зарождении рудообразующего флюида, его взаимодействия с вадозными водами и вмещающими породами с учетом разбавления кислородсодержащими водами в приповерхностных условиях. Эти закономерности следующие.

1. При кристаллизации силикатных расплавов, содержащих галлоиды и рудные элементы, происходит (в связи с низкими температурами плавления и кипения галогенидов) концентрирование и обособление летучих и галогенидсодержащей солеобразной жидкости. Состав газонасыщенной солеобразной жидкости определяется присутствием галогенидов кремния, мышьяка, ртути, сурьмы и других рудных и петрогенных элементов.

2. При наличии флюидопроводников рудообразующий флюид в связи с газонасыщенностью и разуплотнением покидает материнскую интрузию и устремляется к поверхности.

3. Низкая вязкость галогенидных расплавов (первые сантипуазы, десятки сантипуаз) при наличии градиентов плотности и давле-

ния предопределяет высокие скорости фильтрации газонасыщенных жидкостей во внутренних и внешних ореольных зонах материнского интрузива.

4. Встреча с горизонтами вадозных вод на фоне общего снижения температуры приводит к формированию первой основной зоны сульфидного оруденения. Возникающие при этом гидротермальные растворы, характеризующаясь высокой кислотностью и низким окислительным потенциалом, обеспечивают формирование зон околорудных измененных пород, представленных в первую очередь кварц-каолининовыми метасоматитами.

5. Формирование гидротермальных растворов осуществляется лишь в случае интенсивного его разбавления (не менее чем в 7-10 раз) вадозными водами поверхностного формирования.

6. Нейтрализация кислых с восстановительными свойствами растворов породами вмещающих толщ обеспечивает в последующем нейтральную – слабощелочную с восстановительными свойствами реакцию растворов, уходящих за пределы первой зоны рудоотложения.

7. В приповерхностных условиях при разбавлении щелочных растворов поверхностными водами, обогащенными кислородом воздуха, создаются необходимые условия для формирования второй зоны сульфидного рудообразования в результате повышения кислотности и окислительного потенциала водных растворов в зоне второго этапа смешения.

8. В каждой конкретной зоне отработанные гидротермальные растворы содержат в связи с достижением равновесия в системе раствор – порода как породообразующие, так и рудные элементы. Конкретные величины pH и Eh растворов и содержаний элементов приведены в соответствующих соотношениях раствор – порода в таблицах с указанием равновесных минеральных парагенетических ассоциаций для каждой реакционной зоны.

"ЧЕРНЫЕ КУРИЛЬЩИКИ". ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

В последние годы появились уникальные данные по современному подводному минералообразованию из горячих гидротерм дна океанов в зонах океанических рифтов (Rivas, 1977; Rona, 1982; Эдмонд, Дамм, 1983; Кононов, 1983; Thompson et al., 1985; Lansdale, Becker, 1985). В 280 км к северо-востоку от Галапагосских островов в зоне одноименного рифта срединно-океанического хребта обнаружены многочисленные струи теплой воды, содержащие большое количество сероводорода. При увеличении температуры воды, выходящей из множества трещин в базальтоидах, в ней зафиксированы резкое уменьшение содержания Mg^{2+} и SO_4^{2-} и увеличение концентраций Fe, Cu, Ni, Ca, кремнекислоты и He^3 . К югу от Калифорнийского залива, который является продолжением срединно-океанического хребта, обнаружены места разгрузки перегретых ($T = 350^\circ C$) гидротерм (так называемые черные дымы или черные курильщики). Перегретые воды вырываются здесь на поверхность дна океана из своеобразных сульфидных труб высотой в несколько метров; верхняя часть этих построек сложена ангидритом.

Целый "лес" иссякших "черных курильщиков" обнаружен в 30 км от Галапагосской группы термальных источников. Поле сульфидных труб здесь протягивается вдоль оси рифта на 600 м, под ними находится сульфидное тело мощностью в несколько десятков метров. Аналогичные сульфидные столбы и бугры высотой в десятки и шириной в сотни метров установлены в центре впадины Гуаймос в Калифорнийском заливе (Lansdale, Becker, 1985). Из отверстий в столбах и буграх вытекает горячая ($T = 315^\circ C$) почти не содержащая Mg^{2+} и SO_4^{2-} вода.

В 1986 г., выступая с докладом в Институте геологии и гео-

физики СО АН СССР о природе подводных гидротермальных рудообразующих систем, Д.Бишоф (США) остановился на фактическом материале, полученном при изучении этих термальных источников. Как выяснилось, после детальных исследований в Калифорнийском заливе, в слаболитифицированных илах в зоне деятельности подводных гидротермальных источников были вскрыты бурением горячие базальтовые силлы. Иловые воды как и воды подводных термальных источников с температурой 315–350 °С имели кислую реакцию и характеризовались специфическим химическим составом.

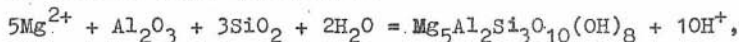
При анализе гидротерм "черных курильщиков" оказалось, что они обогащены водородом H_2 и метаном CH_4 . Было также установлено, что при смешивании терм "черных курильщиков" с морскими водами, имеющими $pH = 7,5-8,0$, выделяется черная взвесь мельчайших кристалликов сульфидов железа, меди и цинка. Ими же сложены трубы "черных курильщиков". При изучении химического состава вод "черных курильщиков" помимо H_2 и CH_4 было установлено, что эти термы, обладая кислой реакцией, содержат до 0,021 вес. % H_2S ; 0,129 % кремнекислоты, 0,01 % железа, сотые доли процента меди, никеля, кобальта и других металлов. Ионы Mg^{2+} и SO_4^{2-} характерны для морских вод, в термах отсутствуют. В нелитифицированных илах на глубине 10 м была зафиксирована аномально высокая для донных осадков температура равная 100 °С. При этом в илах впадины Гуаймос было зарегистрировано большое количество углеводородов планктонной природы. С учетом полученных материалов, Д.Бишофом была предложена схема взаимодействия морской воды и базальтового силла, согласно которой происходит понижение щелочности морской воды, связывание магния и формирование на рециклинговой основе потока кислых термальных растворов с $pH = 2,77-5,27$. Эти растворы, по мнению Д.Бишофа, могут выщелачивать из базальтовых силлов тяжелые металлы и транспортировать их вместе с вулканическими газами в придонную часть океана, где смешение термальных и морских вод предопределяет синтез сульфидных минералов. При этом естественно не исключается тот факт, что сульфидной серой система обогащается за счет восстановления сульфатной серы морской воды, что фиксируется отсутствием ионов магния и сульфат-иона в термах "черных курильщиков".

В первом приближении предложенный Д.Бишофом вариант объяснения природы "черных курильщиков" не вызывает сомнения, в особен-

ности в первой части, касающейся объяснения роста кислотности морской воды при возрастании температуры, тем более, что данный механизм может быть дополнительно изучен путем физико-химического моделирования на ЭВМ.

Вторая часть модели, согласно которой кислые растворы, циркулируя в пределах базальтовой матрицы, должны выщелачивать тяжелые металлы и транспортировать их в придонную часть в зону смешения с морскими водами, вызывает определенные сомнения и требует дополнительных доказательств. Тем более, что процесс сульфидного рудоотложения требует активизации процессов восстановления сульфатной серы до сульфидной в достаточно локализованной гидротермальной рудообразующей системе. Ниже, используя схему эволюции физико-химических параметров морской воды Д.Бишофа, нами, на основании физико-химического моделирования на ЭВМ по программе "Селектор", будет предпринята попытка разработать несколько моделей формирования сульфидных залежей с учетом взаимодействия магматогенного флюида и морской воды, которая и является тем геохимическим барьером, на котором происходит разгрузка рудообразующего флюида. При этом он по своей природе не является гидротермальным раствором, основой которому послужили воды мирового океана.

В первом приближении схема связывания магния морской воды, приводящая к росту кислотности, может быть проанализирована с использованием следующей реакции



для которой уравнение равновесия имеет вид:

$$\lg K_T = 13,29 - \frac{20600}{T}.$$

Отсюда следует, что

$$\text{pH}_{25}^{\circ\text{C}} = 5,6 - 0,51 \lg a_{\text{Mg}^{2+}},$$

$$\text{pH}_{300}^{\circ\text{C}} = 2,27 - 0,5 \lg a_{\text{Mg}^{2+}}.$$

Анализ полученных уравнений свидетельствует о том, что действительно в процессе хлоритизации алюмокремниевое субстрата связывание магния морской воды будет происходить при изменении pH среды при 300 °C в пределах 2,77-5,27, что согласуется с данными

Д.Бишофа. В природных условиях этот интервал, как нам представляется, буферизуется морской водой, которая претерпевает нагрев в зонах внедрения базальтовых силлов. Подтверждением этому могут служить результаты физико-химического моделирования на ЭВМ изменения величины Eh и pH морской воды при росте температуры системы.

В качестве исходного материала послужили данные по составу морской воды, приведенные в работе под ред. С.В.Бруевича (Химия Тихого океана, 1966) и в Кратком справочнике по геохимии (1970) (табл. I9).

Т а б л и ц а I9. Концентрация главных химических элементов в морской воде при общей солености 35 ‰ (мольные количества в 1 л)

№ п/п	K	Na	Ca	Mg	Литературный источник	
1	0,0097	0,4608	0,0102	0,0576	Краткий справочник по геохимии (1970)	
2	0,0099	0,4679	0,0101	0,0533		
№ п/п	Cl	S	C	H	O	Литературный источник
1	0,5331	0,0274	0,0016	107,20	54,2625	Краткий справочник по геохимии (1970)
2	0,5459	0,0280	0,0023	111,02	55,6220	
						(1966)

Постановка задачи. Морская вода в придонной части в ореольной зоне внедренного базальтового силла подвергается нагреванию, что должно приводить к заметному росту кислотности. При 25 °C и давлении в 1 бар морская вода, судя по измерениям Eh и pH на западном побережье о-ва Кунашир и восточном побережье п-ова Камчатка, характеризовалась следующими величинами:

1. В момент отбора: Eh = 0,32 В, pH = 8,3.
2. В лабораторных условиях по истечении 3-х месяцев: Eh = 0,58 В, pH = 7,8.

Вариант I. Модель равновесного взаимодействия компонентов в водном растворе, отвечающем составу морской воды при росте тем-

пературы системы. Расчеты проводились по программе "Селектор" в трехфазной системе.

1. Водный раствор (Na^+ , Cl^- , K^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-} , NaCl^0 , KCl^0 , MgSO_4^0 , CaOH^+ , MgOH^+ , HCl^0 , H_2SO_4^0 , H_2S^0 , CO_2^0 , H_2CO_3^0 , OH^- , H^+ , H_2O^0).

2. Газовая фаза (H_2O , H_2 , O_2 , CO_2 , CO , CH_4 , SO_2 , SO_3).

3. Минеральная фаза (C , CaCO_3 , MgCO_3 , CaSO_4 , MgSO_4 , NaCl , KCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4).

Исходный химический состав задавался согласно данным табл. I9. Матрица состояла из 9 независимых (K , Na , Ca , Mg , Cl , S , C , H , O) и 4I зависимого компонента мультисистемы.

Анализ результатов достаточно убедительно свидетельствует о том, что если при стандартных условиях (25°C , I бар) расчетные величины E_h и pH характеризуют либо восстановительные, либо окислительные свойства морской воды при общей щелочной реакции растворов (табл. 20), то при нагревании модельной пробы, составленной по Краткому справочнику по геохимии (I970) и имеющей расчетную величину $pH = 11,7$ и $E_h = 0,52$ В, при 350°C и общем давлении 220 бар pH раствора снизилась до величины 3,3 при $E_h = 0,61$ В (табл. 2I).

Таким образом, судя по расчетным материалам, в процессе изохимического нагрева морской воды действительно происходит возрастание ее кислотности, что естественно повышает ее агрессивность по отношению к горным породам, в пределах которых может происходить циркуляция раствора морской воды и, как следствие этого, выщелачивание тяжелых металлов из базальтового субстрата и их вынос в зону разгрузки гидротерм.

Тем не менее, для реализации данного рециклингового механизма имеется ряд трудностей, которые не укладываются в предложенную схему формирования на дне океанического бассейна сульфидных скоплений, отвечающих по составу колчеданным и полиметаллическим месторождениям. Налицо определенная металлогеническая специализация системы, предопределяющая формирование залежей сульфидов меди, цинка и свинца при подчиненном количестве сульфидов железа. К тому же умеренная кислотность морской воды, претерпевшей нагрев, недостаточна для активной экстракции тяжелых металлов из силикатных минералов базальтового субстрата. В связи с вышеизложенным нам представляется, что в магматическом очаге при наличии га-

Т а б л и ц а 20. Измеренные и рассчитанные концентрации главных ионов и величины E_h и pH морской воды при 25 °C и I бар давления (г/кг)

Литературный источник	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}
Химия Тихого океана (1966)	0,3875	10,7638	0,4080	1,2970	2,7007
Расчет "Селектор"	0,3859	10,7410	0,2257	0,7127	-
Краткий справочник по геохимии (1970)	0,3792	10,5984	0,4090	1,3996	2,6330
Расчет "Селектор"	0,4360	12,2130	0,2155	0,7080	-

Литературный источник	HSO_4^-	Cl^-	CO_3^{2-}, HCO_3^-	E_h, B	pH
Химия Тихого океана (1966)	-	19,3534	-		
Расчет "Селектор"	-	19,3200	-	-0,29	8,27
Краткий справочник по геохимии (1970)	-	18,8983	-		
Расчет "Селектор"	-	21,7804	-	0,52	11,67

логенидной составляющей вполне вероятно формирование потока солеобразных флюидных расплавов, которые на магматическом этапе в силу повышенного сродства металлов к галоидам обособлялись в виде галогенидных жидкостей, температуры кипения и плавления которых были значительно ниже температуры плавления базальтового субстрата, даже при наличии в нем различных солевых присадок. В табл. 22 приведены данные по температурам плавления и кипения галогенидов некоторых металлов по Уиксу, Блоку (1965).

Анализ этих данных свидетельствует о том, что действительно при наличии в базальтовом расплаве галогенидов щелочных и тяжелых металлов вполне вероятно при снижении температуры обособление и концентрирование умеренно низкотемпературной галогенидной жидкости, содержащей тяжелые металлы. Низкая вязкость и невысокая плотность этой солеобразной жидкости предполагает ее высокую подвижность в пределах флюидопроводящих зон, предопределяя их смещение в придонной части с водами морского бассейна.

При этом возникает вопрос об эффективности экстракционных процессов в базальтовом субстрате (расплаве) при наличии в сис-

Т а б л и ц а 2I. Влияние температуры на изменение химического состава и окислительно-восстановительных свойств морской воды

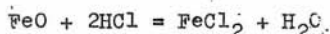
Соединение	25 °C, 1 бар	300 °C, 200 бар	350 °C, 220 бар
Na ⁺	0,53I	0,439	0,340
Cl ⁻	0,6I4	0,5I6	0,4I6
K ⁺	0,0III	9,56·10 ⁻³	7,18·10 ⁻³
HSO ₄ ⁻	4,04·10 ^{-I2}	7,55·10 ⁻³	0,0253
Mg ²⁺	0,029	0,0504	0,0635
Ca ²⁺	5,37·10 ⁻³	2,29·10 ⁻⁴	6,39·10 ⁻³
HS ⁻	-	-	-
NaCl ^o	1,19·10 ⁻³	0,054I	0,1670
KCl ^o	3,53·10 ⁻⁵	8,19·10 ⁻⁴	3,53·10 ⁻³
MgSO ₄ ^o	0,0254	0,0III	9,3I·10 ⁻⁵
MgOH ⁺	0,0IOI	1,07·10 ⁻⁴	1,35·10 ⁻⁵
HCl ^o	-	2,62·10 ⁻⁵	1,38·10 ⁻³
H ₂ SO ₄ ^o	-	7,6·10 ⁻⁸	1,87·10 ⁻⁵
H ₂ S ^o	-	-	-
H ₂ CO ₃ ^o	4,67·10 ^{-I3}	1,6I·10 ⁻³	1,76·10 ⁻³
CaSO ₄ ^o	5,4·10 ⁻³	9,99·10 ⁻³	4,4I·10 ⁻³
MgCO ₃ ^o	1,59·10 ⁻³	-	-
Eh	0,52	0,5I	0,6I
pH	II,70	4,74	3,29
P _{H2}	10 ^{-4I}	10 ^{-I8}	10 ^{-I6}
P _{O2}	10 ^{-I,3}	10 ^{-I,4}	10 ^{-I,22}

Примечание. Исходный химический состав морской воды взят из Краткого справочника по геохимии, 1970. (Вариант I, ПК "Селектор", мольное кол-во вещества в фазах, парциальное давление газов - в барах, величина Eh - в вольтах).

теме галоидной составляющей. Как показывают расчеты констант равновесия реакций, описывающих сродство тяжелых металлов к хлору и кислороду, именно высокая степень сродства тяжелых металлов к хлору или другим галоидам, предопределяет появление галогенидной жидкости при кристаллизации базальтового субстрата. Действительно, для железа равновесие реакции

Т а б л и ц а 22. Температуры плавления и кипения некоторых галогенидов натрия, железа, меди, цинка, свинца и кремния

Соединение	Температура, °C		Соединение	Температура, °C	
	плавления	кипения		плавления	кипения
NaCl	800	1465	ZnBr ₂	391	702
FeCl ₃	304	319	ZnI ₂	446	727
FeCl ₂	677	1026	PbCl ₂	498	954
CuCl	430	1690	PbBr ₂	488	914
CuBr	488	1318	PbI ₂	412	872
CuI	588	1207	SiCl ₄	-68	57
ZnCl ₂	283	732	SiBr ₄	5	153

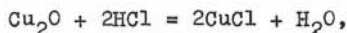


для которой

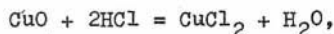
$$\lg K_T = -6,48 + \frac{6969}{T},$$

достигается при температуре 802 °C, свидетельствуя о росте сродства железа к хлору при падении температуры ниже 802 °C.

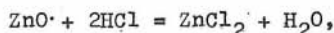
Высокая степень сродства к хлору характерна и для других тяжелых металлов, что можно проиллюстрировать следующими химическими реакциями и соответствующими им уравнениями равновесия:



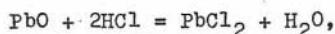
$$\lg K_T = -5,53 + \frac{8351}{T}$$



$$\lg K_T = -6,02 + \frac{6487}{T};$$



$$\lg K_T = -6,35 + \frac{6586}{T};$$



$$\lg K_T = -6,16 + \frac{10408}{T};$$

Анализ полученных уравнений свидетельствует о том, что устойчивость галогенидов одновалентной меди, как и галогенидов свинца, сохраняется во всем реальном интервале температур. Экстракция двухвалентной меди возрастает при падении температуры ниже 804°C . Для цинка устойчивость галогенидов возрастает при температуре ниже 764°C .

Таким образом, при наличии в магматической камере галоидов при температурах, отвечающих температурам плавления галогенидов тяжелых металлов, вероятность экстракции тяжелых металлов из оксидных минералов и, естественно, обособление галогенидной жидкости достаточно велика. Поэтому в пределах остывающего магматического очага при реализации вышеупомянутых допущений действительно не исключается возможность формирования высококонцентрированного солеобразного флюидного потока, обладающего высокой жидкотекучестью (Долгушин, Павлов, 1987), которая может сохраняться вплоть до зоны смешения этого флюида с водами морского бассейна в придонной его части. Вследствие этого представляется весьма перспективным рассмотрение процесса взаимодействия солеобразного флюида или даже его окристаллизованных фаз с морской водой, что, как нам представляется, лежит в основе механизма образования "черных курильщиков" и связанных с их деятельностью сульфидных залежей в придонной части морских бассейнов. Ниже, используя программный комплекс "Селектор", рассмотрим данный механизм более подробно.

Вариант I. Постановка задачи. В придонной части в морскую воду "внедряется" отделившийся от базальтовой магмы флюид, содержащий типичные для базальтового расплава газы и галогениды натрия, калия, железа, меди и цинка. Смешение магматогенного флюида и морской воды приводит в связи с резким изменением физико-химических параметров минералообразующей среды к отложению рудных парагенетических ассоциаций на фоне резкой контрастности водной среды по pH. Расчеты проводились на ЭВМ по программе "Селектор" в трехфазной мультисистеме, учитывающей привнос основных минералообразующих компонентов как в газовой фазе, так и в виде солевого расплава с учетом возможности участия химических компонентов морской воды. Данные по составу морской воды взяты из Краткого справочника по геохимии (1970). В составе газовой фазы, идущей вместе с флюидом, предполагается присутствие H_2S , CO , CH_4

и H_2 , а также ряд летучих галогенидов меди, цинка, железа и их конденсированных (жидких) фаз при температурах выше критической температуры воды. Растворение и взаимодействие этого флюида в морской воде предопределило не только повышение температуры морской воды, но и дальнейшее подкисление растворов в зоне сульфидного рудотложения. Предполагается также, что взаимодействие рудообразующего флюида, а затем и вторичного кислого рудообразующего раствора с морской водой, имеющей щелочную реакцию при низких температурах, является дополнительным фактором сульфидного рудотложения в зоне функционирования "черных курильщиков".

Исходные данные модели задавались с учетом мольного количества элементов, растворенных в 1 кг морской воды и дополнялись химическими элементами флюидной фазы. В итоге исходный химический состав мультисистемы (моль/кг) был выражен следующими величинами: Cu - 0,04, Zn - 0,02, Fe - 0,02, K - 0,01, Na - 0,47, Ca - 0,0102, Mg - 0,054, Cl - 0,693, S - 0,128, C - 0,1023, H - 111,82, O - 55,629. Зависимые компоненты в трехфазной мультисистеме представлены:

1. Водный раствор (Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , Cl^- , K^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-} , $NaCl^0$, KCl^0 , $MgSO_4^0$, $CaOH^+$, $MgOH^+$, HCl^0 , $H_2SO_4^0$, H_2S^0 , CO_2^0 , $H_2CO_3^0$, OH^- , H^+ , H_2O^0).

2. Газовая фаза (H_2O , H_2 , O_2 , CO_2 , CO , CH_4 , SO_2 , SO_3 , H_2S).

3. Минеральная фаза ($C_{\text{твердое}}$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $NaCl$, KCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $FeCl_2$, $CuCl$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, FeS , $CuFeS_2$, Cu_2S , CuS , ZnS).

Расчеты проводились при температурах, не превышающих 350 °C, но при значительных вариациях по давлению, что, по нашему мнению, моделировало условие смешения магматогенного флюида с морскими водами на различных глубинах. Обратимся к результатам.

Как и следовало ожидать, в зоне взаимодействия магматогенного ювенильного флюида, содержащего сульфидную серу и рудные компоненты в галогенидной форме, с морской водой в придонной части при повышении температуры этой воды на выходе магматогенного флюида действительно может происходить формирование сульфидных парагенезисов на общем фоне резкого возрастания кислотности водной среды в зоне рудотложения. И это возрастание кислотности, как будет показано ниже, является не только самопроизвольной ре-

акцией морской воды на повышение температуры, но и результатом дополнительного привноса рудообразующими флюидами галогенидов в зону их взаимодействия с водами морского бассейна.

В табл. I7 приведены расчетные данные, характеризующие взаимодействие магматогенного флюида с морской водой в придонной части бассейна. Прежде всего, как мы видим, подтвердилось предположение о резком снижении pH растворов среды минералообразования не только за счет повышения температуры морской воды, но и в результате привноса галогенидов в разуплотненном в связи с газонасыщенностью магматогенном флюиде и растворения этих галогенидов в морской воде. Наличие во флюиде сульфидной серы, а также возможность восстановления сульфатной серы морской воды до сульфидной, в связи с наличием во флюиде восстановителей, обуславливает осаждение сульфидов железа, меди и цинка. При этом на состав сульфидных парагенетических ассоциаций основное влияние оказывает температурный режим среды минералообразования, в то время как фактор давления заметно сказывается на концентрациях основных компонентов системы в равновесных с осадками водных растворах. Парциальные давления основных газовых компонентов, так же как и величина Eh однозначно свидетельствуют о восстановительных свойствах среды минералообразования. И, наконец, сопоставление данных табл. 23 и 2I указывает на заметную преемственность химизма морской воды гидротермальным раствором среды сульфидного минералообразования.

Таким образом, предложенная модель образования в придонной части морского бассейна "черных курильщиков", деятельность которых сопровождается формированием сульфидных залежей и сульфидных трубообразных тел, основанная на вероятном факте смешения магматогенного разуплотненного рудообразующего флюида с водами морского бассейна, достаточно правдоподобно аргументируется приведенными выше результатами физико-химического моделирования на ЭВМ. Необходимо подчеркнуть, что степень разбавления магматогенного флюида морской водой (вариант II) на общем фоне снижения температуры (табл. 24) лишь интенсифицирует процессы сульфидного минералообразования, приводя в итоге химический состав водной среды минералообразования к химическому составу морской воды при практически полном осаждении привнесенных флюидом тяжелых металлов в виде сульфидов. И лишь восстановительный характер

Т а б л и ц а 23. Взаимодействие магматогенного флюида с морской водой при формировании "черных курильщиков"

Подварианты	I	2	3	4	5
Соединение	350 °C 220 бар	100 °C 50 бар	25 °C 1 бар	300 °C 500 бар	300 °C 1000 бар
Cu ⁺	8,1·10 ⁻⁶	1,4·10 ⁻¹¹	6,0·10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶
Zn ²⁺	5,7·10 ⁻³	1,35·10 ⁻³	3,5·10 ⁻³	3,0·10 ⁻³	3,6·10 ⁻³
Fe ²⁺	1,87·10 ⁻⁹	2,4·10 ⁻³	0,023	1,2·10 ⁻⁷	1,1·10 ⁻⁷
Na ⁺	0,23	0,47	0,338	0,375	0,374
Cl ⁻	0,399	0,703	0,795	0,548	0,548
K ⁺	4,9·10 ⁻³	0,01	0,0114	8,5·10 ⁻³	8,5·10 ⁻³
Mg ²⁺	0,0557	0,056	0,062	0,054	0,054
Ca ²⁺	0,0105	0,0106	0,0117	0,01	0,0102
HS ⁻	3,4·10 ⁻⁵	2,34·10 ⁻⁷	3,3·10 ⁻⁹	1,5·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻⁵
NaCl ^o	0,252	0,017	3,0·10 ⁻³	0,0966	0,096
KCl ^o	5,4·10 ⁻³	9,96·10 ⁻⁵	8,9·10 ⁻⁵	1,5·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³
HCl ^o	0,046	4,1·10 ⁻⁵	8,0·10 ⁻⁹	0,0489	0,048
H ₂ S ^o	0,068	0,0185	8,3·10 ⁻⁴	0,069	0,071
H ₂ CO ₃ ^o	0,0218	1,16·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁵	8,8·10 ⁻³	8,56·10 ⁻³
FeCl ₂	5,86·10 ⁻³	-	-	-	-
C	-	5,44·10 ⁻³	-	-	-
FeS	0,014	-	-	0,02	0,02
CuFeS ₂	-	0,0177	-	-	-
Cu ₂ S	0,02	-	-	0,02	0,02
CuS	-	0,0223	0,04	-	-
ZnS	0,014	0,0187	0,017	0,017	0,016
Eh	-0,31	0,02	0,07	-0,23	-0,24
pH	2,08	1,21	1,40	1,80	1,80
P _{H2}	10 ^{0,77}	10 ⁻³	10 ^{-5,3}	10 ^{0,2}	10 ^{0,2}
P _{O2}	10 ⁻³³	10 ⁻⁵⁷	10 ⁻⁷²	10 ⁻³⁶	10 ⁻³⁶
P _{CH4}	10 ^{0,97}	10 ^{0,3}	10 ^{-1,8}	10 ²	10 ^{2,6}
P _{H2S}	10 ^{0,18}	10 ^{-0,14}	10 ⁻²	10 ^{0,4}	10 ^{0,45}

Примечание. Вариант I, ПК "Селектор", мольное кол-во вещества в фазах, парциальное давление газов - в барах, Eh - в вольтах.

Т а б л и ц а 24. Влияние разбавления магматогенного флюида морской водой в зоне формирования "черных курильщиков"

Подварианты	I	2	3	4	5
Соединение	300 °C 150 бар +1 л мор. воды	300 °C 150 бар +10 л мор. воды	300 °C 150 бар +100 л мор. воды	300 °C 150 бар +1000 л мор. воды	100 °C 25 бар +1000 л мор. воды
Cu ⁺	3,0·10 ⁻⁸	3,0·10 ⁻⁹	3,2·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻⁸	6,0·10 ⁻¹⁷
Zn ²⁺	2,0·10 ⁻⁶	6,67·10 ⁻⁸	2,4·10 ⁻⁶	2,64·10 ⁻⁷	1,0·10 ⁻¹⁴
Fe ²⁺	1,1·10 ⁻¹⁰	4,2·10 ⁻¹³	4,5·10 ⁻¹¹	2,4·10 ⁻¹²	8,0·10 ⁻¹⁴
Na ⁺	0,374	0,379	0,380	0,379	0,455
Cl ⁻	0,518	0,455	0,455	0,455	0,532
K ⁺	8,13·10 ⁻³	7,7·10 ⁻³	8,5·10 ⁻³	8,5·10 ⁻³	9,8·10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	-	-	-	-	-
HSO ₄ ⁻	2,6·10 ⁻¹⁵	6,8·10 ⁻³	0,0102	8,4·10 ⁻³	1,9·10 ⁻⁸
Mg ²⁺	0,0583	0,0460	0,0450	0,0458	0,0290
Ca ²⁺	0,0102	3,3·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻⁴	2,85·10 ⁻⁴	5,57·10 ⁻³
HS ⁻	3,8·10 ⁻⁴	8,1·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁵	2,2·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻³
NaCl ^o	0,0937	0,0890	0,0890	0,0890	0,0130
KCl ^o	1,4·10 ⁻³	1,27·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	7,7·10 ⁻⁵
HCl ^o	1,13·10 ⁻³	7,0·10 ⁻⁵	8,85·10 ⁻⁵	7,8·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻¹²
H ₂ S ^o	0,044	6,75·10 ⁻³	2,8·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻³	1,6·10 ⁻⁵
H ₂ CO ₃ ^o	0,0174	0,0113	3,29·10 ⁻³	2,4·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁷
MgSO ₄	-	6,64·10 ⁻³	8,0·10 ⁻³	7,5·10 ⁻³	0,0212
CaSO ₄	-	0,0974	0,980	9,820	4,530
MgCO ₃	-	-	-	-	2,390
FeS	0,02	-	-	-	-
CuFeS ₂	-	0,02	0,02	0,02	0,02
Cu ₂ S	0,02	-	0,01	0,01	0,01
CuS	-	0,02	-	-	-
ZnS	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Eh	-0,40	-0,35	-0,32	-0,34	-0,45
pH	3,42	4,57	4,48	4,53	8,26
P _{H2}	10 ^{0,01}	10 ⁻³	10 ^{-3,4}	10 ⁻³	10 ^{-4,4}
P _{O2}	10 ^{-35,7}	10 ^{-29,7}	10 ⁻²⁹	10 ⁻²⁹	10 ⁻⁵⁴
P _{CO2}	10 ^{1,16}	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹³	10 ⁻¹²	10 ^{-8,5}
P _{CH4}	10 ^{0,13}	10 ^{-0,68}	10 ⁻²	10 ^{-1,2}	10 ^{-3,2}

Примечание. Вариант П, ПК "Селектор", мольное кол-во вещества в фазах, парциальное давление газов - в барах, Eh - в вольтах.

среды свидетельствует о влиянии восстановительного потенциала магматогенного флюида на окислительно-восстановительные свойства морской воды в зоне смешения этого флюида с водами морского бассейна.

Появление в составе минеральных парагенетических ассоциаций сульфатов кальция и карбонатов магния при разбавлении магматогенного флюида морской водой на общем фоне снижения температуры служит дополнительным указанием на возможность проведения аналогий между природными процессами и предложенной моделью образования "черных курильщиков" и связанных с их деятельностью сульфидных залежей.

СЕРЕБРО-СВИНЦОВО-ЦИНКОВАЯ ФОРМАЦИЯ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ЗАЛЕЖЕЙ С СЕРЕБРОМ

Еще в 1931 г. М.А.Усов, относя месторождения серебро-свинцово-цинковой формации к магматогенным эманационным месторождениям, подчеркивал, что более поздние и более низкотемпературные эманации отлагают преимущественно сульфиды свинца с серебром и цинка, причем рудные залежи данной формации проявляются существенно в абиссальной фации, располагаясь в континенте на большом расстоянии от интрузивного тела, присутствие которого можно лишь подозревать на глубине. М.А.Усовым акцентируется внимание на том, что гипогенные нерудные минералы бывают представлены кроме кварца, карбонатами и даже баритом, иногда с обильными серицитом, хлоритом и цеолитами — продуктами замещения остаточной боковой породы низкотемпературными эманациями; боковые породы испытывают или окремнение, или кальцитизацию.

Рудные минералы формации — это галенит, в котором почти всегда имеются вроски аргентита, и сфалерит, обычно содержащий примесь кадмия; почти всегда встречаются серный и медный колчеданы (пирит, халькопирит).

Рудные залежи данной полиметаллической формации в силикатных породах имеют преимущественно линзовидный характер, тогда как полиметаллические месторождения метасоматического типа встречаются и в карбонатных породах, имея рудные тела вообще неправильной формы (Усов, 1931).

В целом связывая ряд рудных формаций, имеющих полиметаллический характер и отличающихся линзообразной формой рудных тел при залегании среди силикатных пород, с гипабиссальными интрузиями, М.А.Усов подчеркивал, что имеющая право на существование

типично метасоматическая серебро-свинцово-цинковая формация встречается обычно на большом расстоянии от материнской магмы, будучи, вероятнее всего, абиссальной, и приурочивается преимущественно к известнякам, как хорошо замещаемым породам, при неправильной форме рудных тел. При отсутствии известняков соответствующие эманации дают собственно жильные месторождения (Усов, 1931).

Анализируя вышеприведенные материалы с учетом многочисленных исследований по полиметаллическим месторождениям, следует акцентировать внимание на следующих основных моментах генетической специфики магматогенной полиметаллической формации. Во-первых, месторождения данной формации образуются под действием магматогенных флюидов (эманаций), отделяющихся от магматических очагов и мигрирующих во внешней ореольной зоне материнских интрузий до геохимических барьеров, на которых происходит разгрузка рудообразующих флюидов. Во-вторых, рудообразующие флюиды в зоне рудоотложения обладают высокой агрессивностью, что выражается при их взаимодействии с вмещающими породами как в формировании по алюмосиликатным породам зон околорудных измененных пород, так и в формировании пространства для отложения рудных минералов при растворении карбонатов вмещающих пород. И, в-третьих, температура постмагматического процесса не должна превышать 700°C (отделение и миграция рудообразующего флюида), опускаясь в зонах разгрузки на геохимических барьерах до температур, характеризующих гидротермальные процессы (докритические температуры воды и водных растворов).

Как представляется автору, данным условиям применительно к полиметаллической формации должны обладать магматогенные флюиды, в основном составе которых будут преобладать галогениды рудных и нерудных элементов, обладающих относительно низкими температурами плавления и кипения. Согласно данным таблиц 7, 22 и с учетом температур плавления (568°C) и кипения (967°C) галогенидов кадмия (Уикс, Блок, 1965), представляется вполне вероятным обособление солеобразного флюида, в составе которого при температуре выше 600°C могут присутствовать все основные рудные элементы полиметаллической формации. При этом, судя по расчетам химического сродства рудных элементов к галогенам, их устойчивость в оксидных магматогенных системах значительно превышает устойчи-

вость оксидных соединений этих металлов, что и обуславливает обособление солеобразного галогенидсодержащего флюида как на магматическом (ликвационный механизм), так и постмагматическом этапе развития рудно-магматического комплекса. К тому же при умеренных температурах (500–700 °C), согласно расчетам химического сродства металлов к галогенам и сере, существует возможность совместной миграции в рудообразующем флюиде не только галогенидов этих металлов, но и сульфидной серы в газовой фазе, что, как будет показано ниже, весьма благоприятно сказывается на формировании сульфидных парагенезисов на определенных физико-химических (геохимических) барьерах.

В главах II, III, VI и VII физико-химическое моделирование позволило выявить ряд основных закономерностей, предопределяющих разгрузку рудообразующих флюидов на водном геохимическом барьере с учетом образования гидротермальных растворов в зоне смешения рудообразующего флюида с морскими водами и с подземными водами поверхностного формирования. Выявленные закономерности целиком и полностью могут быть заимствованы и для объяснения генезиса рудных месторождений полиметаллической формации для случая разгрузки рудообразующего флюида на водном геохимическом барьере. Примечательно, что высокая кислотность и агрессивность гидротермальных растворов в зоне смешения позволяет объяснить не только формирование полиметаллического оруденения зон окolorудных изменений в алюмосиликатных вмещающих породах, но и образование зон выщелачивания в карбонатных вмещающих породах, выполняемых на более поздних стадиях рудными минералами.

Однако помимо этих вариантов не исключается возможность формирования рудных залежей в "сухих" системах в результате взаимодействия лишь компонентов флюида на общем фоне снижения температуры и давления в системе. Для объяснения генезиса некоторых рудных месторождений полиметаллической формации данный вариант также является перспективным. Ниже рассмотрим некоторые решения, полученные в результате анализа равновесий при различных температурах применительно к серебро-свинцово-цинковой формации.

Постановка задачи. Газонасыщенный солевой (галогенидный) расплав в равновесии с парами галогенидов рудных элементов и кремния при наличии углерод- и серосодержащих газов, отделившись от материнской интрузии, мигрирует, охлаждаясь, во внешней оре-

ольной зоне интрузива. Снижение температуры на общем фоне возрастания сродства рудных элементов к сере, а кремния к кислороду предопределяет формирование сульфидных рудных залежей с окремнением зоны разгрузки рудообразующего флюида.

Вариант I. Модель равновесного взаимодействия рудных компонентов типичного галогенидсодержащего флюида с серосодержащими компонентами на фоне общего снижения температуры во внешней ореольной зоне материнского интрузива без учета взаимодействия флюида с вмещающими породами, содержащими в поровом пространстве водный флюид поверхностного формирования.

Расчеты проводились по программе "Селектор" в двухфазной системе, учитывающей привнос минералообразующих компонентов в газовой фазе и в виде расплавленных солей галогенидов рудных элементов:

1. Газовая фаза (O_2 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 , SO_2 , SO_3 , H_2S , $SiCl_4$, HCl , CCl_4 , CH_4).

2. Минеральная фаза (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeS , FeS_2 , $CuFeS_2$, PbS , ZnS , CuS , Cu_2S , Na_2S , $NaCl$, $FeCl_2$, $PbCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl$, Ag_2S , $AgCl$, SiO_2).

Исходный химический состав модели задавался согласно стехиометрическим уравнениям образования минеральных фаз из возможных компонентов газовой фазы и солевого расплава. Полученные числовые характеристики исходного химического состава в целом соответствовали стехиометрии матрицы, состоящей из 12 независимых (Pb , Zn , Cu , Fe , Ag , Si , Cl , S , Na , C , H , O) и 3I зависимого компонента мультисистемы.

Как и следовало ожидать, в зоне активизации взаимодействия между компонентами флюида, содержащего главные минералообразующие элементы в галогенидной форме (пар, жидкость) при температурах 700–300 °C и давлении 100 бар, происходит формирование в относительно "сухой" системе сульфидных парагенезисов с параллельным осаждением кварца в виде самостоятельной фазы. По температурной шкале результаты расчетных исследований выглядят следующим образом.

$T = 700$ °C, $P = 100$ бар. Качественно состав минерального парагенезиса представлен преобладанием в нем FeS_2 , CuS , Cu_2S и SiO_2 , находящихся в равновесии с галогенидами натрия, свинца, цинка, меди и серебра. Равновесные парциальные давления газов

выражаются следующими величинами P , в барах для: $O_2 = 10^{-23}$, $H_2 = 10^{-7,8}$, $H_2O = 10^{-2,3}$, $H_2S = 10^{-5}$, $HCl = 10^{-4,8}$.

$T = 600^\circ C$, $P = 100$ бар. Минеральный парагенезис представлен Fe_2O_3 , FeS_2 , ZnS , CuS и SiO_2 в равновесии с галогенидами натрия, железа, свинца, цинка и серебра. Равновесные парциальные давления газов выражаются следующими величинами P , в барах для: $O_2 = 10^{-26}$, $H_2 = 10^{-9,7}$, $H_2O = 10^{-3,5}$, $H_2S = 10^{-6,5}$, $HCl = 10^{-7,2}$.

$T = 500^\circ C$, $P = 100$ бар. Состав минерального парагенезиса: Fe_2O_3 , FeS_2 , ZnS , CuS и SiO_2 в равновесии с галогенидами натрия, железа, свинца, цинка и серебра. Равновесные парциальные давления газов (P , в барах) для: $O_2 = 10^{-32}$, $H_2 = 10^{-12}$, $H_2O = 10^{-5,5}$, $H_2S = 10^{-8,8}$, $HCl = 10^{-9,8}$.

$T = 400^\circ C$, $P = 100$ бар. Минеральный парагенезис: Fe_2O_3 , FeS_2 , ZnS , CuS и SiO_2 . Галогениды: $NaCl$, $FeCl_2$, $PbCl_2$, $ZnCl_2$ и $AgCl$. Равновесные газы (P , в барах для): $O_2 = 10^{-38}$, $H_2 = 10^{-15}$, $H_2O = 10^{-8,2}$, $H_2S = 10^{-12}$, $HCl = 10^{-13}$.

$T = 300^\circ C$, $P = 100$ бар. Минеральный парагенезис: Fe_2O_3 , FeS_2 , ZnS , CuS , SiO_2 . Галогениды: $NaCl$, $FeCl_2$, $PbCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl$, $SgCl$. Равновесные газы (P , в барах для): $O_2 = 10^{-47}$, $H_2 = 10^{-19}$, $H_2O = 10^{-11,7}$, $H_2S = 10^{-16}$, $HCl = 10^{-17}$.

Таким образом, судя по полученным решениям, формирование полиметаллического оруденения, термодинамически обосновывается устойчивостью в магматогенном флюиде галогенидов основных рудных элементов в равновесии с сероводородом и парами серы при подчиненном количестве паров воды в газовой фазе.

Снижение температуры газонасыщенного рудообразующего флюида способствует формированию сульфидных парагенезисов совместно с кварцем во внешней ореольной зоне материнского интрузива. В численном решении анализируемого варианта в связи с относительно низкой концентрацией сульфидной серы в исходном химическом составе мультисистемы минеральные фазы помимо сульфидных парагенезисов и кварца представлены галогенидами натрия, железа, свинца, цинка, меди и серебра. Увеличение в исходном химическом составе количества сероводорода в системе на общем фоне снижения температуры (также варианты анализировались на ЭВМ) приводило к снижению содержания галогенидов в твердой фазе и появлению в составе сульфидного парагенезиса сульфидов свинца и серебра.

Вариант II. Смешение магматогенного галогенидсодержащего ру-

дообразующего флюида с водами поверхностного формирования (предполагается существование во внешней ореольной зоне материнского интрузива водного геохимического барьера).

Прежде всего следует подчеркнуть, что частные подварианты подобного взаимодействия применительно к серебру, железу, меди, свинцу и цинку по программе "Селектор" детально проанализированы в главах III, VI и VII. В данном случае хотелось бы еще раз заострить внимание на том факте, что решение этой задачи путем физико-химического моделирования на ЭВМ еще раз подтвердило, что появление в мультисистеме третьей фазы (водный раствор) существенно активизирует, во-первых, процессы сульфидного рудоотложения и окварцевания, а, во-вторых, в связи с кислой реакцией новообразованных в зоне смешения водных растворов предопределяет не только формирование зон околорудных измененных пород (по алюмосиликатным породам), но и благоприятно сказывается на выщелачивании в зоне рудоотложения карбонатного материала вмещающих пород. При этом формируются типичные рудные и нерудные минеральные парагенезисы, на которые обращалось внимание в первой части настоящей главы.

ПЛАТИНОНОСНАЯ ФОРМАЦИЯ. ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ И
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
ХРОМИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД С ПЛАТИНОВЫМ ОРУДЕНЕНИЕМ

В 30-е годы, анализируя парагенетические ассоциации, содержащие платину и металлы платиновой группы, М.А.Усов (1931) обращал внимание на связь этих элементов с хромитом в перидотитах и пироксенитах, подчеркивая, что лишь в незначительном количестве этот благородный металл входит в соединение с другими элементами, а также выносится эманациями. В свою очередь, в Бушвельдском магматическом комплексе Южной Африки платина содержится в различных зонах полосатого горизонта; наиболее выдержанно она проявляется в слоях анортозитов и бронзититов, ассоциируя преимущественно с сульфидами меди и никеля.

Обобщая литературный материал по платинометаллому оруденению Стильдуотерского типа и критериям его прогнозирования, Л.И. Гурская (1984) подчеркивала, что и в Стильдуотерском массиве богатые руды представлены платинохромитовой ассоциацией, приуроченной к среднему уровню гарцбургитов. Сульфиды, представленные в количестве 0,11 % сульфидами железа, меди и никеля, обычно выполняют интерстиции и образуют мелкие включения в хромите и оливине. При этом наиболее богаты норитовые серии мафитовых зон расслоенных интрузий.

Основываясь на материалах, полученных различными исследователями таких платинометалльных месторождений как Стильдуотер, Бушвельд и Великая дайка, Л.И.Гурская (1984) подчеркивает следующие главные особенности платинометалльного оруденения.

1. Приуроченность платиноидов к строго определенным горизонтам интрузий.

2. Невысокие содержания первично-магматических сульфидов в

платиноносных горизонтах при преобладании низкосернистых разновидностей сульфидных минералов.

3. Широкое развитие минералов платиновых металлов в виде соединений с серой, теллуrom, мышьяком, сурьмой и другими летучими элементами.

4. Присутствие в платиноносных горизонтах в качестве сопутствующих таких минералов, как хромит, магнетит, графит, самородная медь и золото. При этом присутствие графита в продуктивном горизонте с обилием таких летучих, как метан, водород и сернистый водород, вероятно выделяющиеся в процессе охлаждения (они постоянно обнаруживаются в горных выработках), свидетельствуют о низком парциальном давлении кислорода, обеспечивающем устойчивость кристаллизующихся сульфидных минералов на этапе формирования платиносодержащих зон.

5. Присутствие платиновых минералов в составе всех платиномных минералов-шпинелидов (хромшпинелидов), сульфидов, силикатов.

В сводной работе В.И.Смирнова (1969) по рудным месторождениям платиноидное оруденение входит в состав комплексных или самостоятельных магматических месторождений. При этом к комплексным относятся руды некоторых ликвационных сульфидных медно-никелевых месторождений, содержащие металлы платиновой группы, тогда как самостоятельными являются скопления хромшпинелидов в ультраосновных породах преимущественно позднемагматического генезиса, содержащие платиноиды.

Некоторые из выявленных в последнее время в кристаллических толщах Алданского щита щелочно-ультраосновные массивы также характеризуются наличием породообразующих хромшпинелидов, с которыми ассоциирует платиновое оруденение. Один из вариантов динамики формирования одного из щелочно-ультраосновных массивов предложен А.Н.Черепановым, Л.В.Миловой и В.М.Шашкиным (1990), а также С.Н.Авдонцевым (1986). Согласно данным этих исследователей центральная часть массива образована хромитонесными форстеритовыми дунитами, окаймленными оторочками последовательно сменяющих друг друга оливинитов, перидотитов и пироксенитов. Пироксениты, слагающие внешнюю часть интрузии, сменяются контактово-метаморфическими породами пироксен (диопсид) – гранатового и пироксенового осадков. Среди метаморфических образований с ультраоснов-

ной частью интрузии чаще всего контактируют фторстеритовые, периклаз-фторстеритовые, шпинель-монтичеллитовые скарны. Среднестатистический состав скарнов характеризуется наличием в их составе периклаза, фторстерита, зеленой шпинели, перовскита, кальцита и платины.

Внешняя часть массива образована сложно построенной кольцевой многофазной интрузией габбро-диорит-гранодиорит-гранитного состава, прорывающей породы рифея.

Интрузивные тела гранитов, гранит-аплитов и гранитных пегматитов, появление которых в нижнепротерозойских метаморфических толщах связывается большинством исследователей с проявлением процессов палингенеза корового материала под воздействием щелочно-ультраосновного магматизма, характеризуются небольшими разрезами и часто неправильной формой.

Следует подчеркнуть, что в связи с длительным локальным тепловым и пластическим воздействием пироксенитов на дуниты при максимальной скорости охлаждения зоны брекчиевых хромитовых руд С.Н.Авдонцевым (1986) сделан вывод о том, что в течение всего периода становления интрузива и его охлаждения происходило активное перераспределение элементов в оливинах, пироксенах и хромшпинелидах.

Совместное сонахождение платиновых минералов и хромшпинелидов вероятнее всего свидетельствует о близкодновременном образовании этих минералов. Кроме того, отмечается наличие включений пироксенов, флогопита и биотита в зернах платиновых минералов, что несомненно свидетельствует о существовании данной парагенетической ассоциации, образующейся в условиях повышенного парциального давления воды в данной рудообразующей системе.

Приведенный материал служит указанием на совместное образование минеральной парагенетической ассоциации платиноиды - хромит - пироксены (преимущественно диопсид) - флогопит и биотит. В свою очередь, распространение комплексных руд на некоторых ликвидационных сульфидных преимущественно медно-никелевых месторождениях, содержащих металлы платиновой группы, свидетельствует о тесной парагенетической ассоциации сульфиды - минералы платиноидов на магматическом этапе развития рудно-магматического процесса. В главе I рассматривались экстракционные процессы, протекающие на магматическом этапе в присутствии паров серы. Учиты-

вая эти закономерности, отмечаем, что проявление платинового оруденения при кристаллизации сульфидной жидкости представляется естественным продолжением генетической истории поведения платиноидов. Отмечая широкое участие галлоидов в экстракционных процессах на магматическом этапе и проявление в базит-гипербазитовых массивах парагенезиса платиноидов с хромшпинелидами и рядом других породообразующих минералов, а также используя петрологический материал по одному из щелочно-ультраосновных массивов Алданского щита, автор попытается путем физико-химического моделирования на ЭВМ по программе "Селектор" проследить поведение платины, хрома и других элементов, приводящее к формированию скопления платины совместно с хромитом и рядом других породообразующих минералов.

Постановка задачи. Итак, если при кристаллизации материнского интрузива, обогащенного галогенидами некоторых породообразующих и рудных элементов, температуры плавления и кипения которых заметно ниже температуры плавления смеси породообразующих минералов, то согласно закономерностям поведения элементов, установленным в главе I, представляется возможным формирование рудообразующего флюида, содержащего в своем составе в парообразном или жидком состоянии помимо галогенидов породообразующих элементов галогениды хрома и платины. В дальнейшем, по мере охлаждения, кристаллизации ореольных зон материнского интрузива и насыщения этой зоны поровой влагой метеорных вод, предполагается миграция в эту зону галогенидсодержащего рудообразующего флюида. Из-за его неравновесности с обводненными породами создаются необходимые условия для формирования хромит-платинового парагенезиса при определенном наборе породообразующих минералов. Вероятно процесс подобного рода может протекать непосредственно в момент кристаллизации ореольных зон интрузива, но в условиях возрастающего парциального давления воды. При этом в связи с низким парциальным давлением кислорода при формировании рудообразующего флюида в силикатном расплаве не исключается возможность обогащения газовой фазы не только простыми газами группы углерода (CO , CO_2 , CH_4 , CSi_4 и др.) но и, возможно, карбонилами железа, хрома, платины и других элементов, разложение которых в водосодержащей среде может протекать весьма эффективно. Поэтому расчеты проводились в двухфазной системе, не исключающей возможности привноса

в зону рудоотложения галогенидов рудных и петрогенных элементов солевыми расплавами с учетом возможности участия породообразующих минералов в реакциях флюид – минеральная фаза.

1. Газовая фаза (O_2 , H_2 , H_2O , Cl_2 , HCl , CO , CO_2 , CH_4 , CCl_4 , COS , CS_2 , H_2S , SO_2 , SO_3 , $SiCl_4$, $NaCl$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $FeCl_2$, KCl , $FeCl_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CrCl_3$, $CrCl_4$, $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$).

2. Минеральная фаза (кварц, калишпат, альбит, анортит, мусковит, биотит, роговая обманка, форстерит, фаялит, диопсид, геденбергит, хромит, магнетит, магнезиоферрит, пирротин, пирит, периклаз, кальцит, доломит, ильменит, перовскит, гематит, вюстит, апатит, $NaCl$, $FeCl_2$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, $PtCl_2$, $PtCl_3$, $PtCl_4$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, Fe , Pt , C).

Исходный химический состав модели задавался согласно стехиометрии предполагаемых уравнений образования минеральных фаз с учетом возможных компонентов флюидной фазы и химического состава силикатной матрицы. Расчетная матрица состояла из 16 независимых (Si , Ti , Al , Cr , Fe , Pt , Mg , Ca , Na , K , P , C , Cl , S , H , O) и 65 зависимых компонентов. Анализ результатов расчетных исследований при температурах 900 и 800 °C и давлении 1000–100 бар приводятся ниже.

Вариант I: температура 900 °C, общее давление 1000 бар. При взаимодействии рудообразующего флюида с силикатной матрицей формируется устойчивый минеральный парагенезис роговая обманка – кальцит – перовскит – периклаз – гидроксилапатит – магнезиальная шпинель – хромит – платина – хлориды двухвалентного железа и двухвалентного хрома. В газовой фазе, равновесной с данным парагенезисом, преобладают газы группы серы (SO_3 , SO_2 , H_2S) и пары карбониллов хрома – $Cr(CO)_6$.

Вариант II: температура 800 °C, общее давление 1000 бар. Сформированный парагенезис как и состав газовой фазы аналогичен варианту I. Следует лишь отметить в составе парагенезисов в качестве незначительной примеси появление мусковита и щелочных полевых шпатов.

Вариант III: температура 900–800 °C, общее давление 300 бар. При данных температурах и давлении взаимодействие рудообразующего флюида с силикатной матрицей приводит к формированию парагенезиса кальцит – перовскит – периклаз – гидроксилапатит – магнезиальная шпинель – хромит – платина – хлориды железа и хрома с

незначительной примесью мусковита. Роговая обманка в отличие от варианта I в составе минерального парагенезиса отсутствует. Качественный состав газовой фазы также аналогичен варианту I.

Вариант IV: температура 900–800 °C, общее давление 100 бар. Как и в предыдущем варианте устойчивым остается минеральный парагенезис кальцит – перовскит – периклаз – гидросилапатит – магнезиальная шпинель – хромит – платина – хлориды железа и хрома. В качестве незначительной примеси фиксируются следы мусковита и щелочных полевых шпатов. Равновесная газовая фаза обогащена серосодержащими газами SO_3 , SO_2 , H_2S и парами $\text{Cr}(\text{CO})_6$, NaCl и KCl . Равновесные парциальные давления кислорода, водорода и воды для 900 °C характеризуются соответственно следующими величинами (в барах): $10^{-20,7}$, $10^{-9,39}$ и $10^{-6,05}$. Для варианта 800 °C и давлении 100 бар эти величины следующие: $10^{-23,5}$, $10^{-10,7}$ и $10^{-7,24}$.

Итак, сопоставляя результаты расчетных исследований с минералогическими данными по природным объектам, нетрудно убедиться в том, что природный скарновый парагенезис практически полностью отвечает по своему составу минеральному парагенезису, полученному в результате физико-химического моделирования на ЭВМ процессов взаимодействия преимущественно галогенидного флюида, содержащего в подвижной форме хром и платину, а также газы группы серы и углерода, с силикатной матрицей ядерной зоны сложного щелочно-ультраосновного массива. При этом соосаждение платины и хромита из флюидной фазы в окристаллизованной и насыщенной поровой влагой апикальной части интрузива, как это следует из результатов физико-химического моделирования на ЭВМ, – проявление специфических свойств платины и хрома, концентрирование которых осуществляется в форме галогенидов. Миграция этих галогенидов в зону рудообразования в связи с относительно низкими температурами плавления и кипения галогенидов может осуществляться и на постмагматическом этапе после кристаллизации основной массы силикатной матрицы при общем низком парциальном давлении кислорода. Отсутствие в составе синтезированных при физико-химическом моделировании процесса образования минеральных парагенезисов сульфидов железа, вероятнее всего, свидетельствует о низкой активности сульфидной серы на высокотемпературном постмагматическом этапе рудообразования, что, по-видимому, является следствием

ликвационного обособления на магматическом этапе сульфидной фазы в приподошвенной части интрузива. Согласно данным главы I, формирование платинового оруденения на магматическом этапе в сульфидных парагенезисах и на постмагматическом этапе с хромитом, шпиделем и другими минералами отражает двойственную природу платины, экстракция, миграция и осаждение которой осуществляется либо в присутствии серы, либо в присутствии галогенов. Наличие в магматогенной рудообразующей системе, исходя из выявленных закономерностей, нульвалентной и сульфидной серы, а также галогенов является основополагающим фактом, определяющим двухъярусное формирование платинового оруденения, отвечающего магматическому и постмагматическому этапам развития рудно-магматического комплекса, приводящего к формированию платинового оруденения.

Проведенный физико-химический анализ генетических схем некоторых типов рудных месторождений, формирующихся под действием магматогенных эманаций, позволяет сделать следующие выводы в отношении теории образования этих месторождений.

I. Постулируемая связь рудообразующих эманаций с магматическими очагами (материнскими интрузиями) позволяет описать и обосновать представления о качественном составе и агрегативном состоянии магматических эманаций. Базируясь на химизме вулканических газов, составе солевых и расплавных включений в породах и рудах, представилось возможным охарактеризовать стартовый качественный состав эманаций магматического этапа как существенно галогенидный, под действием которых происходит экстракция рудных элементов из оксидно-силикатной матрицы магматического очага. Судя по представленным материалам, именно магматические температуры предопределяют интенсификацию процессов термического разложения основных компонентов в смеси магматических газов (H_2S , HCl , HF и других), что, в свою очередь, предопределяет обогащение газовой фазы магматических очагов такими простыми элементами и их соединениями, играющими в дальнейшем роль экстрагентов, как H_2 , S_2 , Cl_2 , F_2 и других, под действием которых по мере снижения температуры магматического очага интенсифицируются процессы сульфидизации, хлорирования и фторирования, приводящие в итоге к обособлению на общем фоне кристаллизации магматического очага рудных эманаций преимущественно галогенидного состава, равновесного с парами нульвалентной серы. Агрегатное состояние флюида — пары галогенидов рудных элементов в смеси с серо- и углеродсодержащими газами на общем фоне низкого парциального давления паров воды на магматическом этапе и с появлением на постмагматическом этапе жидкотекучих солевых расплавов, как продуктов конденсирования паров галогенидов рудных элементов при понижении температуры системы.

2. Физико-химическое моделирование на ЭВМ с привлечением программного комплекса "Селектор", учитывающее выявленные при изучении природных рудообразующих систем закономерности эволюционного развития процесса рудоотложения, позволяет утверждать, что одной из главных причин, приводящих к формированию основных типов эманационных рудных месторождений, является смещение магматогенных эманаций с водами поверхностного формирования на водном геохимическом барьере как во внешнем, так и во внутреннем ореолах материнских интрузий.

3. Гидротермальные растворы, под действием которых формируются ореолы околорудных измененных пород, являются вторичными образованиями и генерируются в зоне смещения магматогенного флюида и вод поверхностного формирования при температурах и давлениях ниже критических для воды и водных растворов.

4. При всей своей разнометальности магматогенные эманационные месторождения характеризуются целым рядом закономерностей, обусловленных общностью происхождения, что и проявилось в сходстве параметров рудообразующих систем, полученных при физико-химическом моделировании образования некоторых типов рудных месторождений, возникающих в процессе смещения магматогенных эманаций с водами поверхностного формирования.

Авдонцев С.Н. Новые данные о генезисе ультрамафитов Кондерского массива // ДАН СССР. - 1986. - Т.186, № 4. - С. 955-957.

Базилевский А.Т., Уханова А.В. Температуры плавления гипербазитов и температуры кристаллизации гипербазитовых расплавов // Геохимия. - 1967. - № 12. - С. 1500-1503.

Велинский В.В. Алютинотипные гипербазиты переходных зон океан-континент. - Новосибирск: Наука, 1979. - 264 с.

Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. - М.: Наука, 1974. - 250 с.

Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. - Киев: Наук. думка, 1965. - 836 с.

Гурская Л.И. Платинометальное оруденение Стиллутерского типа и критерии его прогнозирования. - Л.: ВСЕГЕИ, 1984. - 88 с.

Долгушин С.С., Павлов А.Л. Механизм формирования магнетитовых месторождений. - Новосибирск: Наука, 1987. - 166 с.

Заварицкий А.Н., Соболев В.С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. - М.: Гостеолтехиздат, 1961. - 384 с.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. - Новосибирск: Наука, 1985. - 174 с.

Карпов Г.А., Павлов А.Л. Узон-Гейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатки (физико-химический очерк). - Новосибирск: Наука, 1976. - 88 с.

Кононов В.И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма (рифтовых зон и островных дуг). - М.: Наука, 1983. - 212 с.

Краткий справочник по геохимии / Войткевич Г.В., Миросников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. - М.: Недра, 1970. - 279 с.

Краткая химическая энциклопедия. - М.: Сов. энциклопедия, 1965. - Т.4. - С. 778-782, 798-803, 830-831; т.5. - С. 313-314.

Краускопф К. Возможная роль летучих соединений металлов в генезисе руд // Проблемы эндогенных месторождений. - М., 1966. - С. 315-350.

Некрасов И.Я. Физико-химические параметры и модели минерало-

образования месторождений серебра // Построение моделей рудообразующих систем. - Новосибирск: Наука, 1987. - С. 34-43.

Некрасов Б.В. Курс общей химии. - М.: Госхимиздат, 1963. - 971 с.

Павлов А.Л. Термодинамические особенности поведения серебра и сопутствующих элементов при рудообразовании в зоне разгрузки рудообразующих гидротермальных систем // Физические и физико-химические процессы в динамических рудообразующих системах. - Новосибирск, 1971. - С. 75-112.

Павлов А.Л. Эволюция физико-химических параметров гидротермальных систем при рудообразовании. - Новосибирск: Наука, 1976. - 222 с.

Павлов А.Л. Термодинамика процессов сульфидизации в силикатных расплавах и проблемы сульфидного рудообразования. - Новосибирск: Наука, 1979. - 80 с.

Павлов А.Л. О возможной роли элементоорганических соединений в формировании кварцево-золоторудных месторождений // Геология и геофизика. - 1982. - № 7. - С. 37-43.

Павлов А.Л. Генезис магматических магнетитовых месторождений. - Новосибирск: Наука, 1983. - 208 с.

Павлов А.Л., Павлова Л.К. Элементы термодинамики поведения золота в процессе рудообразования // Физика и физико-химия рудообразующих процессов. - Новосибирск, 1971. - С. 127-147.

Павлов А.Л., Третьяков Г.А. Рудная зональность в зоне разгрузки современной гидротермальной рудообразующей системы вулкана Узон и ее моделирование на ЭВМ // Эндогенные рудные формации Сибири и проблемы рудообразования. - Новосибирск, 1986. - С. 171-177.

Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. - М.: Наука, 1975. - 229 с.

Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. - М.: Недра, 1969. - 688 с.

Сперр Дж., Линдгрэн В., Фогт И. О рудной магме. - Москва - Новосибирск-Ленинград: Гос. науч.-техн. горно-геол. нефт. изд-во, 1933. - 148 с.

Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. - М.: Химия, 1972. - 136 с.

Химия Тихого океана / Ред. С.В. Бруевич. - М.: Наука, 1966. - 360 с.

Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. - М.: Металлургия, 1965. - 240 с.

Усов М.А. Краткий курс рудных месторождений. - Томск: Издатком вузов, 1931. - 160 с.

Черепанов А.Н., Милова Л.В., Шашкин В.М. К динамике формирования протяженных в разрезе земной коры щелочно-ультраосновных массивов // Геология и геофизика. - 1990. - № 2. - С. 46-52.

Шарапов В.Н., Черепанов А.Н. Термодинамика флюидных плутоногенных рудообразующих систем // Построение моделей рудообразующих систем. - Новосибирск, 1987. - С. 5-13.

Эдмонд Джон Н., Дамм К. Горячие источники на дне океанов // В мире науки. - 1983. - № 6. - С. 46-60.

Эммонс В. Введение в учение о рудных месторождениях / Пер. с англ. под ред. В.К.Котульского. - М.; Л.: Госиздат, 1925. - 334 с.

Cloke P.L., Kelly W.C. Solubility of gold under inorganic supergene condition // Econ.Geol. - 1964. - V. 59, N 2. - P.259-270.

Lansdale P., Becker K. Hydrothermal plumes, hot springs and conductive heat in the Southern Trough of Guaymas Basin // Earth and Planet Sci. Lett. - 1985. - V.73, N 2/4. - P. 211-225.

Lindgren W. Metasomatism // Bull. of the Geol. Soc. of Amer. - 1925. - V. XXXVI. - P. 247-262.

Krauskopf K.B. The solubility of gold // Econ. Geol. - 1951. - V.46, N 8. - P. 858-870.

Pourbaix M. Atlas d'equilibres electrochimique. - Paris, 1963. - 649 p.

Rivas N.F. Formacion y tipos de yacimientos minerales submarinos // Bol. Geol. Peru. - 1977. - N 57/58. - P. 73-80.

Rona P.A. Polimetalllic sulfides of seafloor spreading centers: a global overview // Mar. Technol. Soc. Geol. - 1982. - V.6, N 3. - P. 81-86.

Spurr J.E. The Ore Magmas - New York: Mc Graw-Hill, 1923. - V.1. - 430 p.; V.2. - 915 p.

Thompson G., Motte M.G., Rona P.A. Morphology, mineralogy and chemistry of hydrothermal deposits from the TAG area, 26°N Mid-Atlantic ridge // Chem. Geol. - 1985. - N 1/3. - P. 243-257.

Uffen R.I., Jessop A.U. The stress release hypothesis at magma formation // Bull. Volcanol. - 1963. - V.26. - P. 57-65.

Vogt J. The physical chemistry of the crystallization and magmatic differentiation of igneous rocks. VI // Journ.of Geol. - 1922. - V.XXX. - P. 659-672.

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СОЛЕВОГО СОСТАВА МАГМАТОГЕННЫХ ЭМАНАЦИЙ	6
Глава II. КВАРЦ-ЗОЛОТОРУДНАЯ ФОРМАЦИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ С ЗОЛОТОМ	32
Глава III. СЕРЕБРО-КВАРЦЕВАЯ ФОРМАЦИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ С МИНЕРАЛА- МИ СЕРЕБРА	39
Глава IV. КВАРЦ-ОЛОВОРУДНАЯ ФОРМАЦИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ С КАССИТЕ- РИТОМ	46
Глава V. МЕДНО-МОЛИБДЕН-ПОРФИРОВАЯ ФОРМАЦИЯ. ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ	53
Глава VI. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИОННОГО РАЗВИТИЯ РТУТЬ- СУРЬМА-МЫШЬЯКОВОЙ МАГМАТОГЕННОЙ РУДООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ	59
Глава VII. "ЧЕРНЫЕ КУРИЛЬЩИКИ". ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ И ФИЗИ- КО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ	82
Глава VIII. СЕРЕБРО-СВИНЦОВО-ЦИНКОВАЯ ФОРМАЦИЯ. ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕС- КИХ ЗАЛЕЖЕЙ С СЕРЕБРОМ	96
Глава IX. ПЛАТИНОНОСНАЯ ФОРМАЦИЯ. ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ХРОМИТ- СОДЕРЖАЩИХ ПОРОД С ПЛАТИНОВЫМ ОРУДНЕНИЕМ	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	III

Технический редактор О.М.Вараксина

Подписано к печати 19.08.92.

Бумага 60x84/16. Печ.л.7,25. Уч.-изд.л.6,5.

Тираж 300. Заказ 200. Цена 7р.

Объединенный институт геологии, геофизики
и минералогии СО РАН

Новосибирск, 90. Ротапринт.

