Физика и физико-химия рудообразующих процессов

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

550.8 : 553.2

ФИЗИКА И ФИЗИКО-ХИМИЯ РУДООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ

Ответственный редактор
профессор Г. Л. ПОСПЕЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
НОВОСИБИРСК
1971

Сборник содержит работы в основном экспериментального и аналитического характера, посвященные вопросам геолого-физического и физико-химического моделирования рудообразующих процессов и флюидных систем, исследованиям некоторых важных параметров, характеризующих развитие этих систем, и эволюции флюидопроводников под влиянием флюидов.

Освещаются вопросы диффузии, термодинамики минералообразования, физики и физико-химии тепломассопереноса в динамических флюидных системах.

Сборник предваряется введением по некоторым вопросам методологии геолого-физического и физико-химического моделирования с краткой характеристикой статей, содержащихся в нем.

2 — 9 — 2
254-1971 (II)

УДК 550.89

ВВЕДЕНИЕ

Г. Л. ПОСПЕЛОВ

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ГЕОЛОГО-ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО И ФИЗИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ РУДООБРАЗУЮЩИХ И МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

I

Решение вопросов физики и физико-химии рудообразующих и других геологических процессов связано с необходимостью некоторого отвлечения от собственно геологического их содержания. Это обусловлено тем, что геологические и физические законы относятся к различным уровням конкретности, имея разные пределы действия, и требуют для своего познания методов, соответствующих этим уровням. Переход от геологического познания явления к физическому представляет не только переход от менее точного знания к более точному, но и переход от одной категории точности к другой, переход от законов, определяющих характер поверхности сложного явления, к законам, определяющим внутреннюю сущность механизмов его развития. Одно не заменяет другого.

Законы внешних уровней конкретности являются законами групповых взаимодействий. Они определяют индивидуальность конкретного явления как целого, лежащего на скрещении многих законов и представляющего собой групповой результат множества событий и процессов. Мысленная зеркальная описательная модель, которая отражает данное явление на этом уровне, имеет обобщенную «комплетарную» форму, фигурируя в науке в виде собственно геологических, биологических и т. п. понятий и законов. Специфика последних определяется спецификой объекта. По мере углубления в сущность объекта законы его строения и развития приобретают все более общематериальную форму, отражая внутреннюю взаимосвязанность и взаимообусловленность всех протекающих в мире процессов. Специфические геологические понятия—магматизм, рудообразование и т. д. находят здесь свое выражение посредством таких общематериальных понятий, как температура, давление, концентрация и т. д. Это сопровождается известным отвлечением от сложной индивидуальности геологического объекта в наших физических представлениях о нем. Геология переходит в физику и химию.

Познание реальной индивидуальности в ее комплетарном виде идет через распутывание сложного узла специфических связей, в то время как на глубоких уровнях оно переходит в ту обширную область всеобщих связей, в которой ее специфические черты начинают расплываться. Поэтому анализ реальной индивидуальности требует разностороннего ее познания, соблюдения единства законов, находящихся на разных уровнях конкретности. При переходе на более глубокий уровень познания зеркально-описательная геологическая модель реального явления должна быть расчленена на такие элементы, которые можно подвергнуть общему физическому или хими-

ческому исследованию. При этом необходимо соблюсти минимум два условия. Во-первых, эти элементы должны быть такими, чтобы можно было изолировать их от всей исследуемой реальной системы с помощью измерительных приборов, специальных методов и т. д., без чего нельзя получить исходные предпосылки для строгого физического и физико-химического анализа. Во-вторых, построенная с помощью такой элементаризации и изоляции модель должна отражать специфические черты реального объекта, т. е. быть одновременно и геологической и физической.

Однако и такая геолого-физическая модель будет недостаточно элементаризированной, так как геологические элементы в ней, являясь по содержанию многосложными, несут с собой потенциальное многообразие, затрудняющее строгий физический анализ или даже делающее его невозможным. Поэтому ее необходимо сузить, расчленить на серию условных моделей собственно физического характера, приспособленных уже для решения собственно физических задач, при котором приходится пользоваться множеством различных условностей, вводимых с методическими целями для получения практически решаемых уравнений и т. д. Например, при рассмотрении макроскопически малых частей системы в свете термодинамической теории квазистатических процессов, необходимо условно отвлечься от атомистического строения материи; для упрощения сложного математического аппарата конечное пространство, в котором происходит теплоперенос или диффузия, иногда может условно рассматриваться как бесконечное.

Таким образом, геолого-физическая модель имеет, по существу, переходный характер, являясь тем типом модели, который позволяет на геологической основе ставить физические задачи, а на физической основе — геологические задачи. Модель служит тем связующим звеном между геологией и физикой, которое дает возможность вести анализ, не отрываясь от индивидуальных свойств данной конкретной реальности, и в то же время выражать ее внутреннюю сущность через общие свойства материи, расчлененные на отдельные составляющие.

Как известно, в гносеологическом смысле моделирование представляет собой, с одной стороны, построение моделей различных объектов в форме определенных понятий, с другой — исследование объектов на их моделях. В основе теории подобия, как учения о количественных методах исследования, лежит идея физического подобия. Подобными считаются явления, которые имеют подобные друг другу «условия однозначности» и описываются одной системой дифференциальных уравнений. «Условия однозначности» ограничивают дифференциальные уравнения некоторыми дополнительными условиями (геометрия, граничные условия и т. д.), характеризующими конкретный объект и условия его взаимодействия с окружающей средой. Они задаются при формулировке модели в зависимости от конкретной задачи. Это открывает широкие возможности для такого экспериментального моделирования процессов, при котором конкретный объект замещается другим, ему подобным, т. е. его моделью (физической, математической и т. д.).

При геологических исследованиях широко пользуются методами понятийного моделирования. В сущности, все геологические описания, геологические и геофизические карты, характеристики состава и свойств горных пород и т. п. являются определенными понятийными модельными представлениями о конкретных геологических объектах, участках земной коры и т. д., обладающими определенным подобием реальным явлениям. К сожалению, в отличие от физического и математического подобия, принципы геологического подобия еще не разработаны и теории подобия, лежащей в основе точного геологического моделирования, в геологии пока нет, хотя нужда в ней очень велика. Точные основы геологического подобия, вероятно, со временем будут выражены некоторой системой логико-математических кон-

струкций. Вместе с тем геологическое подобие определяется системой условий, которые можно параллелизовать с «условиями однозначности» и которые выражают соответствие геологической модели объекта самому объекту. Здесь имеются в виду требования геометрического, в том числе структурного, подобия объекту при построении карт, разрезов, зарисовок, соблюдения соотношений масштабов деталей, сходства последовательности событий, условий взаимосвязей каждого объекта с окружающей средой, подобия описательных характеристик вещественных особенностей объекта его реальным характеристикам и т. д. Иными словами, построение исходной геологической модели требует геологической работы и геологической формы отображения ее результатов в виде конкретного описания данного объекта (района) с помощью различных геологических понятий и начертаний, выраженных словесно, графически, математическим способом и т. д.

Описательная геологическая модель реального объекта обычно бывает неполной, так как отражает определенный этап развивающегося знания. С другой стороны, необходимость возможно полного развернутого отображения этой моделью реальности через соотношения выделенных в ней свойств ведет к тому, что развернутая общая модель по мере развития исследований превращается в некоторую систему обобщенных моделей, выраженных, например, в умножении типов геологических и геофизических карт и разрезов одного и того же района или объекта. Геологическая его карта превращается в целый атлас карт. Описания и изображения вещественного состава пород и руд по обобщенным показателям приобретают характер систем таблиц, графиков, формул и т. д. Активная деятельность геологов в этом направлении уже успела привести даже к некоторому загромождению геологической литературы подобным обобщенным материалом, который нередко заготавливается «впрок», имея часто лишь иллюстративное назначение. Это приводит к необходимости упорядочения обобщенных геологических моделей и разработке достаточно строгой системы их соотношений. Вместе с тем весьма актуальной становится также задача разработки принципиально новых геологических моделей еще более общего и более строгого характера, насыщенных большим количеством информации.

Таким образом, развитие собственно геологического моделирования конкретных объектов восходит в истории развития геологических знаний ко все более обобщенным, и вместе с тем все более нагруженным информацией, формам выражения геологической действительности в виде все более широкой системы тесно взаимосвязанных друг с другом моделей. Это ведет к усилению значения математических, в особенности логико-математических, средств обобщенного выражения свойств и закономерностей геологической реальности. Одним из важных и быстро развивающихся направлений в этом отношении является логико-математическая формализация геологических понятий — моделей, с логико-математическим выражением их взаимосвязей друг с другом. Тот факт, что в геологии начата работа по геолого-математическому моделированию геологических объектов, знаменует переход геологических наук к новому этапу их развития и совершенствования через решительное введение в геологию точных методов.

Важную форму обобщенного моделирования геологических объектов представляют их классификации. Результатом моделирования через классификацию являются прежде всего определенные классификационные ряды, разветвления рядов, решетки и т. д., отражающие взаимообособление, взаимосвязи и взаимодействия классифицируемых объектов между собой. Естественно, что такая классификация, если рассматривать ее как некоторую групповую модель, не может иметь произвольного характера, должна основываться на принципах подобия и, следовательно, обладать прогнозными геологическими возможностями.

Поскольку каждый факт характеризует пересечение множества законов, любая рабочая модель реального объекта отражает лишь некоторую часть таких пересечений. Поэтому приближение к действительности включает многосистемное моделирование, многосистемные классификации, в которых один и тот же объект раскрывается через систему пересечений различных законов. Отображение реального объекта через какую-то одну понятийную модель — классификацию — требует соблюдения условия однозначности его классификационного места. Однако многосложность реального объекта не позволяет раскрыть его с помощью одной какой-либо модели, в которой он отражен однозначным образом. Для этого необходима некоторая система однозначностей, охватывающая ту область пересечения различных законов, на которую распространяются все факты, характеризующие данный объект. Поэтому один и тот же объект или одна и та же группа объектов определенного класса могут и должны присутствовать в целой серии классификаций, занимая в каждой из них однозначное место. Стремление некоторых исследователей создать «наиболее полные» и совершенные классификации тех или иных объектов, например рудных месторождений, различных геологических формаций и т. д., которые имели бы своего рода универсальное значение и заменяли бы собой все другие классификации, по существу, утопично.

Таким образом, классификационные геологические модели позволяют связать друг с другом различные явления, процессы, свойства по однотипным показателям и вести сравнительный их анализ по координатам классификации, отражающим подобную однотипность. Например, все внутрикоровые эндогенные рудные месторождения можно классифицировать по их отношению к проявлениям внутрикорового магматизма (связанные или не связанные с магматизмом того или иного геохимического профиля, ассоциирующие с конкретными интрузивами или ассоциирующие лишь с районами концентрации многосложной магматической деятельности, располагающиеся в контактах интрузивов или не зависимые от них) и т. д. Это позволяет наметить по данным параметрам обобщенные модели, на основе которых можно осуществить переход к более частным моделям физического или физико-химического характера. Что для этого необходимо?

Прежде всего для этого необходимо, чтобы, кроме закономерностей, характеризующих групповые свойства геологического объекта через собственно геологические понятия, в исходных геологических моделях нашли себе место и закономерности, отражаемые через физические и химические показатели.

Рассмотрим, например, такое понятие, как «контакт интрузива». Морфологически он обозначает резко выраженную границу интрузива с вмещающей его толщей. Но этого достаточно только для формальных геологических построений. Для диагностики контакта в определение этого понятия необходимо включить другие его показатели, позволяющие однозначно отличить контакт интрузива от границ размытого интрузивного тела с перекрывающей его толщей, от границ тектонического происхождения, от границ, образовавшихся между разными породами на промежуточных стадиях развития интрузива, и т. д. Для этого, кроме вещественных, структурных и исторических показателей, в определение должны быть включены также физические и химические показатели, характеризующие как смену свойств пород и структур на контакте (смену химических показателей, закономерные изменения пористости, плотности, теплофизических свойств пород и т. д.), так и особенности той физической и химической обстановки, которая обусловила появление контакта. В частности, в понятие «контакт интрузива» должно входить определение его как зоны резких градиентов энергии, в особенности тепловой, и активного тепло-массооб-

мена между интрузивом и вмещающей толщей. Включение подобных физических понятий в определение данного геологического понятия совершенно необходимо, если мы подходим к нему как к моделирующему понятию реального явления. Это создает то связующее звено, опираясь на которое можно построить мост между геологическими и физическими методами исследования собственно геологических объектов.

Но одного такого звена, введенного в понятийную модель, мало. Необходимо еще создать удобную для анализа промежуточную геолого-физическую модель, позволяющую исследовать с ее помощью данное геологическое явление по отдельным показателям и разным их комбинациям. Иными словами, нужен переход от одного типа моделирования — понятийного к другому — исследованию объекта на его модели. Построенная с этой целью переходная модель должна включать в себя одновременно элементы зеркально-описательной геологической модели и физической модели, «организованной» в целях элементо-логического исследования. Для этого в геологическом объекте необходимо выделить физический элемент, который мы хотим исследовать, изолировав его от других элементов, не нужных для данного исследования или усложняющих его в такой мере, что решение становится невозможным при данном существующем уровне знаний и техники. Естественно, что это должно сопровождаться переходом к приближенным методам решения. Так, простейшая переходная от геологической к физической модель контакта интрузива может быть представлена в виде схемы, показывающей границу, с одной стороны которой находится «интрузив», а с другой — «вмещающая толща». За каждым таким понятием кроется широкий набор определяющих его показателей.

Если поставленная для физического исследования задача заключается в изучении распределения тепла в ходе формирования контакта, то мы должны сузить ее содержание. Например, область, обозначенную термином «интрузив», можно определить через физическую характеристику «горячее», а область «вмещающая толща» — через «холодное». Далее, для постановки собственно физической задачи теплораспределения модель «организуется», трансформируется в зависимости от метода исследования в собственно физическую модель. Например, контакт интрузива можно условно представить с этой целью в виде мгновенно возникшей границы между горячим и холодным (т. е. предположить мгновенное вторжение), что облегчает определение граничных условий. При этом если для облегчения решения задачи горячую и холодную области принять за бесконечные и, кроме того, рассматривать температурное поле не как трехмерное, а как более простое одномерное поле (по линии, проведенной поперек к контакту), то задача еще более упростится.

Теплопередачу в тех же целях можно выразить лишь через теплопроводность, исключив теплоперенос флюидами. Все такие упрощения контролируются путем сравнений модели и расчетов с геологической обстановкой, для чего нужны дополнительные геологические расшифровки тех частей модели, которые обозначены как «интрузив» и «вмещающая толща», поскольку эти геологические понятия означают не только «горячее» и «холодное». Возможно, что упрощенная модель даст удовлетворительный результат. Но если намечается серьезное несоответствие, то вводится серия усложнений. Например, учитывается скрытая теплота кристаллизации и перекристаллизации магмы и метаморфизуемых в контакте пород через изменения теплофизических свойств, происходящих при этом; вместо линейного температурного поля вводится объемное температурное поле, вместо бесконечности горячей и холодной масс берутся условия их конечности (например, решается задача для дайки, штока определенных размеров и т. д.). В ходе расчетов опять делается сравнение с геологической обстановкой

(геологическая модель при этом еще больше усложняется, конкретизируется), намечаются серьезные несоответствия и вводятся новые усложнения (например, учитывается постепенное нарастание горячей массы — нагнетание магмы, теплообмен через массоперенос флюидов от интрузива во вмещающие породы, из нижних частей интрузива в верхние и т. д.). Поскольку «вмещающая толща» и кристаллизующаяся магма являются пористыми средами, а в условиях градиентов температур в пористых средах тепломассоперенос может протекать во встречных направлениях (термодиффузия смесей, пристеночное тепловое скольжение), то производится учет этих факторов с проверкой их геологических последствий. В результате подобного усложнения исследований, произведенных путем разложения исходной геолого-физической модели на серию элементарных собственно физических моделей, получается система некоторых физико-математических и графических выражений той закономерности теплопередачи и теплораспределения, которая свойственна определенному случаю контакта интрузива.

Для обратного перехода от общей физической модели к конкретной геологической необходим возврат от «организованных» физических моделей через переходные геолого-физические модели к описательной геологической модели. Это производят на основе подобия, путем сравнения вариантов с геологическими показателями и расшифровки исходных параметров и коэффициентов. По разным признакам, в основном косвенным и приближенным, устанавливаются вероятные температуры магматического тела и вмещающей толщи в момент становления интрузива, исследуются коэффициенты теплопроводности, теплоемкости пород, оцениваются возможные объемы, физические и химические свойства флюидов, выделившихся из интрузива.

Эти показатели, введенные в численный расчет, дают результаты, позволяющие осуществить некоторый прогноз вероятной динамики развития конкретного физического поля вокруг интрузива в период его становления и вывести из нее геологические следствия. Последние проверяются в практике геологического исследования данного объекта путем исследования деталей распределения метаморфических фаций, метасоматических зон, рудных месторождений, расположенных вокруг интрузива, зональности и стадийности их развития и т. д.

Значение переходных геолого-физических моделей для собственно физического анализа геологических объектов огромно. Вместе с тем разработка общих схем такого рода, по существу, еще только начата, хотя уже и достигнуты определенные успехи, например, в термодинамическом анализе некоторых геологических явлений и в других областях физического и физико-химического их анализа. Такая работа, в значительной ее части, сводится прежде всего к элементаризации механизмов различных геологических процессов и геологических систем.

Одним из главных типов переходных геолого-физических и геолого-физико-химических моделей являются кинетические модели, отражающие те или иные физические и физико-химические стороны естественных геологических процессов. Если рассматривать процессы минералообразования, протекающие в результате деятельности флюидов, с точки зрения типов массопереноса вещества в различной геолого-физической и физико-химической обстановке, то, опираясь на геологические данные и на данные физики основных типов массопереноса, можно выделить целую серию типов таких механизмов, представив их в виде соответствующих классификаций. В частности, в капиллярно-пористых средах эти механизмы можно разделить по основным типам массопереноса (фильтрационному и диффузионному, т. е. молярному и молекулярному) и условиям нарушения химического равновесия флюидов в результате его физико-химической эволюции (например, изменений pH — Eh раствора и т. д.) В ходе миграции флюида

можно учесть встречу с химически активной породой, взаимную встречу различных растворов, наложение фильтрующегося или диффундирующего потока на закрепленный в порах и пленках флюид другого состава. В результате получается система кинетических моделей, переходных от геологических к физико-химическим, на основании которых можно ставить различные, в том числе экспериментальные, исследования по ряду конкретных физических и физико-химических вопросов минералообразования.

Одной из важнейших и вместе с тем наиболее трудных задач кинетического моделирования геолого-физических систем является моделирование не отдельных их деталей, а системы в целом как геологической единицы, характеризующейся полным циклом развития. Такова, например, интрузивная магматическая кинетическая система, взятая в целом и включающая как области ее зарождения и миграции вещества, так и область конечной консолидации в виде интрузивов. К этой же группе динамических флюидных систем относится рудообразующая флюидная динамическая система, охватывающая пространство от места ее зарождения до места ликвидации как самостоятельной динамической системы. В отличие от деталей таких систем сами эти системы почти не поддаются непосредственному наблюдению в целом и должны реконструироваться так же, как это делается при воссоздании древних геологических событий, геолого-исторических разрезов земной коры. При разработке моделей таких систем большую роль играют различные гипотезы, логические посылки и т. д., а также выбор тех основных параметров, которые кладутся в основу общего представления о них. В частности, если в основу представления о рудообразующей системе, в пределах которой формируются гидротермальные рудные месторождения, положить особенности энергомассопереноса, то ее можно выразить в виде следующей трехчленной модели: корневая зона — область зарождения самостоятельной динамической системы из другой или других динамических флюидных систем; стволовая зона — область энергомассопереноса, характеризующая данную динамическую флюидную систему как самостоятельную единицу; зона рассеяния — область рассеяния или вообще ликвидации данной динамической системы как самостоятельной единицы с приобщением ее флюидов к другим динамическим системам. Такая схема зональности позволяет перейти к физической характеристике разных зон динамической системы, обладающих разными газогидродинамическими и энергетическими режимами и разными сочетаниями отдельных типов флюидопроводности флюидопроводников. Поскольку в пределах таких динамических флюидных систем флюидопроводники испытывают различные воздействия со стороны мигрирующих сквозь них флюидов, они приобретают меняющуюся флюидопроводность, становясь «динамическими флюидопроводниками» (по нашей классификации).

Энергомассоперенос во флюидной динамической системе через кинетику взаимоотношений флюидов с флюидопроводниками может привести к появлению качественно новых динамических систем, например систем, миграция флюидов в которых в основном происходит по тепловым флюидопроводникам. Высоконагретые, пропитанные флюидами пористые массы обладают особыми свойствами флюидопроводности. В такие «тепловые динамические флюидопроводники» могут превращаться интрузивы в период своего становления в тех их участках, где в них еще в ранней стадии развития сформировались сквозные потоки летучих. Аналогичным изменениям подвергаются определенные зоны фильтрующихся гидротерм, приобретающие высокоэффективную теплофлюидопроводность.

Подобная модель флюидной динамической системы в земной коре, учитывающая не только динамику флюидов, но и динамику изменения под их влиянием флюидопроводности флюидопроводников, имеет большие

возможности для перехода от геолого-физического моделирования к моделированию собственно физических динамических систем как систем с конечным числом степеней свободы. Состояние такой системы, совокупность всех ее движений и преобразований так называемого фазового пространства может быть описано системой определенных дифференциальных уравнений. При этом с помощью качественных математических методов можно исследовать такие вопросы, как поведение всей системы при возрастании или снижении температуры, давления и т. д. Вводя в анализ геологических динамических систем методы анализа физических динамических систем и топологических их особенностей, можно исследовать и такие вопросы их поведения, которые ранее в геологии вообще не рассматривались.

Однако анализ геологических флюидных динамических систем со стороны энергомассопереноса и динамических преобразований ее «фазового пространства», «точками» которого служат отдельные ее состояния, конечно, не исчерпывает задачи анализа реальных динамических флюидных систем земной коры. Такой анализ требует создания ряда моделей, основанных на различных параметрах и определенным образом связанных между собой. В частности, представление о рудообразующей флюидной динамической системе требует рассмотрения ее продуктивности, что включает вопросы мобилизации, переноса и отложения продуктивного вещества. Динамическая флюидная система, взятая в тех пределах, в которых она зародилась как продуктивная и потеряла свою продуктивность путем отложения продуктивного вещества, представляет не что иное, как та общая флюидная система энергомассопереноса, с которой она связана. Ее основные зоны могут совпадать с последней, но могут и не совпадать. «Корневая» зона мобилизации продуктивного вещества может располагаться в «корневой» зоне динамической флюидной системы (например, в очаге остаточного расплава). Но такая мобилизация может произойти и в стволовой ее части и в зоне рассеяния, например у выхода горячих минеральных вод, где они интенсивно перерабатывают высокопроницаемые породы, вынося из них металлы. Она может располагаться во всех трех зонах общей динамической флюидной системы, дополняться зоной отложения, но может и не дополняться ею. В последнем случае потенциально-продуктивная по составу флюидов система может оказаться практически непродуктивной, если она вынесет все металлы в зону общего рассеяния или отложит их в рассеянном виде.

Рассмотрение всех подобных случаев открывает широкие возможности для анализа природных продуктивных динамических систем как рудных, так и нерудных (например, нефтепродуктивных) и для раскрытия закономерностей распределения в них соответствующих месторождений. В этом отношении анализ вопросов генезиса рудных и других флюидогенных месторождений, расширенный до анализа вопросов формирования продуктивных флюидных динамических систем, динамики их энергомассообмена, мобилизации и консолидации вещества, пространственной вещественной дифференциации динамической системы и ее состояний, содержит большие возможности для общего физического и физико-химического анализа процессов рудообразования, нефтеобразования и т. д. Зависимость процессов накопления продуктивного вещества в месторождениях от состояния динамической системы ставит образование месторождений в прямую связь с устойчивостью динамической системы, со способностью ее к саморегуляции как физической, так и физико-химической, с ее пространственной, термической, физико-химической стабилизацией. В связи с этим открывается возможность для анализа продуктивных флюидных динамических систем как устойчивых, саморегулирующихся динамических систем, характеризующихся определенными типами преобразований физических и физико-

химических состояний пространства системы, определенными типами зарождения, развития и отмирания ее основных зон. Комплексируя термодинамические и кинетические методы исследования, можно поставить изучение таких систем на почву количественного анализа и получить при этом важные для геологического прогнозирования данные численных расчетов.

Разработка геолого-физических моделей флюидных динамических систем и на их базе — моделей собственно физических и физико-химических динамических систем представляется как одно из весьма перспективных, хотя и очень трудоемких направлений развития геолого-физических и физико-химических исследований тех состояний и процессов, которые свойственны геологическим динамическим системам.

Однако наличие хороших переходных геолого-физических моделей и удачная трансформация их в систему собственно физических и физико-химических моделей еще недостаточны для того, чтобы вопросы физики и физико-химии процессов рудообразования и других геологических процессов развивались успешно.

Чтобы решать конкретные геолого-физические и физико-химические задачи, необходимы конкретные знания многочисленных коэффициентов, потенциалов и т. д. К сожалению, геологи, занимающиеся этим, нередко вынуждены ограничиваться общими постановочными исследованиями, так как для конкретных расчетов они не располагают значениями соответствующих коэффициентов. В различных физических и физико-химических справочниках в основном приведены коэффициенты для тех веществ и материалов, с которыми имеет дело техника и почти не встречается геология. При этом соответствующие их значения приводятся обычно для условий низких температур и давлений. Поэтому перед геологией встала задача: получить необходимые ей коэффициенты путем большой экспериментальной и определительской деятельности на геологических материалах с применением давлений, температуры, флюидов и т. д., подобных геологическим. Такая работа в геологии еще только развертывается и ей должно быть отведено почетное место в планах физических и физико-химических исследований геологов. Но этого мало. Приступив к подобным исследованиям, геологи обнаружили, что многие из тех разделов физики и физико-химии, которые особенно необходимы для геологии сегодня, теоретически разработаны еще недостаточно. Это, в частности, относится к диффузии, роль которой в энергомассопереносе внутри земной коры, по-видимому, весьма велика.

Вообще теория энергомассопереноса в капиллярно-пористых средах, получившая значительное развитие за последние годы, все еще находится в таком состоянии, которое ограничивает ее применение к сложным геологическим системам. Даже решение сравнительно простых задач по эволюции теплового поля в ходе формирования и эволюции магматических тел сталкивается с такими методическими физико-математическими трудностями, которые заставляют ограничиваться пока решением лишь относительно примитивных задач и случаев, откладывая до будущего решение таких кардинальных вопросов, как, например, тепломассоперенос при гранитизации.

Создавшееся положение не является характерным только для геологии. Те факты, на которых обычно основывается физика, касаются в основном самых общих сторон действительности или тех ее сторон, которые ближе всего стоят к нуждам техники. Нужды же техники во многом отличаются от нужд естественных наук, предъявляющих свои требования к физике, физико-химии и химии. В связи с этим естествоиспытатели — геологи, биологи и др., чтобы не стоять на месте, вынуждены сами вести соответствующие экспериментальные и теоретические исследования, входя в рабочий контакт с профессиональными физиками, математиками и т. д.

Особенно широкие задачи встают в настоящее время перед геологами в области термодинамических и молекулярно-физических исследований.

Как известно, термодинамика является первичным фундаментом всей физической науки. Так называемые начала термодинамики характеризуют общие закономерности превращения энергии в системах, состоящих из большого числа частиц-атомов или молекул. Поэтому на основе термодинамики можно производить самые широкие физические и физико-химические обобщения, не привлекая для этого какие-либо гипотезы относительно строения материи. В настоящее время наиболее разработанной областью геологических приложений термодинамики является термодинамический анализ минеральных парагенезисов. Умножается число достаточно точных термодинамических расчетов полей устойчивости минералов при определенных изменениях термодинамических параметров в динамических флюидных системах, что расширяет возможности приложения термодинамических методов к вещественному анализу геологических систем. Это помогает отыскивать эффективные пути для моделирования саморегулирующихся в физико-химическом отношении динамических флюидных систем и определения их физико-химических типов, продуктивных на определенные минеральные парагенезисы. В последние годы начинают использовать термодинамику и для решения более общих задач геологии, в частности таких, как конечное направление развития сложных термодинамических геологических систем. Делается попытка разработки общих классификаций геологических явлений и процессов на термодинамической основе и т. д.

Однако, опуская при термодинамическом анализе молекулярный механизм процессов и его влияние на свойства геологических систем, геологи не освобождаются от необходимости как-то учитывать эти механизмы при построениях исходных моделей. В самом деле, если не учитывать особенности молекулярной физики переноса компонентов, их сорбции, гетерогенный характер химических процессов и т. д., смешать показатели разных процессов, разных их стадий, разных физико-химических систем, то на этой искусственной основе можно пустить машину феноменологического термодинамического анализа на холостой ход, «машина» отлично сработает, а конкретный результат анализа будет лишен реального содержания.

Следует заметить, что молекулярная физика оказалась наиболее отстающим разделом в физических и физико-химических исследованиях геологических систем. Особенно это касается молекулярной физики граничных фаз, развивающихся в условиях влияния свободной поверхностной энергии. Земная кора в целом (и особенно ее верхние зоны) представляет капиллярно-пористое тело, суммарная внутренняя поверхность которого колоссальна. Двумерное поле поверхностной энергии в ней огромно и по площади и по величине. Никакие эндогенные геологические процессы, протекающие на молекулярном уровне, не обходятся без его влияния, которое особенно велико в области господства микро- и ультрамикрокапилляров. К сожалению, молекулярная физика граничных фаз долгое время оставалась почти незамеченной геологами, и лишь в последнее десятилетие на нее обратили более или менее серьезное внимание. Поставленные в связи с этим экспериментальные исследования открыли некоторые новые для геологии явления, такие как фильтрационный эффект, бестрещинное жилообразование, нетектоническое дробление пород, сорбционный метасоматоз и др. Этими открытиями была намечена новая обширная область исследований, имеющая особый интерес для теории рудообразования и магматического замещения.

Таким образом, развитие модельных представлений в геологии раскрывает широкие перспективы приложения к решению собственно геологических задач физико-математических и физико-химических методов исследования. Быстрый рост числа работ в данной области свидетельствует о том, что в геологии открывается новая страница знаний, характеризующаяся более тесным, чем ранее, взаимопроникновением геологических и физичес-

ких наук. Это усиливает роль физического и физико-химического поиска в решениях геологических вопросов и вместе с тем повышает требования к методам геологии, в частности к методам геолого-физического моделирования. Наступают такие для геологов времена, когда нужно переосмыслить многие факты, собрать новые, на которые ранее не обращали внимания.

В настоящий сборник, посвященный вопросам физики и физико-химии процессов рудообразования, вошли статьи о некоторых модельных геолого-физических и физико-химических исследованиях в геологии и статьи, содержащие экспериментальные данные по некоторым важным для геологии физическим и физико-химическим явлениям и параметрам.

Сборник разделен на три части. В первой части публикуются статьи по молекулярным, в основном диффузионным процессам. Следует заметить, что ранее были широко распространены представления об ограниченной роли диффузии в геологических процессах, которые базировались главным образом на результатах экспериментов по диффузии в кристаллических решетках твердых тел. Экспериментальные данные по диффузии ионов во влажных горных породах практически почти отсутствовали. В статье А. С. Лапухова на примере экспериментальных исследований диффузии свинца и цинка в водонасыщенных породах показано, что эффективный коэффициент диффузии в этих условиях достаточно велик. Поэтому межзерновая диффузия может обусловить значительный массоперенос вещества, например при гидротермальных метасоматических процессах. По расчетам автора дистанция массопереноса измеряется сотнями метров за десять тысяч лет, что практически достаточно для обеспечения миграции всех веществ из трещинных флюидопроводников рудного поля по зонам гидротермального увлажнения в пределы участков формирующихся месторождений. Здесь же приводится первый опыт расчета величины энергетического барьера, который необходимо преодолеть для того, чтобы имел место межзерновой диффузионный процесс.

Как известно, диффузионный массоперенос проявляется не только в молекулярной форме, но и в тонкодисперсных суспензиях. В статье Э. Г. Поспелова впервые дается попытка показать экспериментально, что в тонких эмульсиях могут проявляться такие термо-диффузионные процессы разделения смесей, при наличии градиента температуры, как концентрация тяжелых частиц в холодной части, а легких — в горячей. Интересно, что эксперимент произведен на водно-нефтяных смесях. Молекулы нефти тяжелее молекул воды и в термоградиентном поле должны двигаться по направлению миграции тепла. Зато агрегации молекул нефти в капле легче воды и движутся в эмульсии против потока тепла. Эти данные заставляют внимательно отнестись к возможным проявлениям термоградиентного разделения тонких жидких и газово-жидких эмульсий, а также суспензий фазово-расслаивающихся флюидов и коллоидов.

В статьях П. И. Каушанской и др. дается определение коэффициентов диффузии хлорного железа в песке и песчанике и выявляется роль гравитационных эффектов в конвективной диффузии, а также сложные соотношения между диффузионными и сорбционными процессами в динамическую стадию развития бестрещинных жил. Интересен первый опыт применения в этих целях непрерывной длительной замедленной киносъемки, фиксирующей динамику формирования хроматографической зоны, из которой развиваются бестрещинные жилы. Эти материалы имеют существенное значение также и для хроматографии.

На примере динамики формирования ритмических структур типа колец Лизеганга, А. И. Васильева показывает некоторые важные детали этого процесса и диффузионного массопереноса в ходе его развития. В частности, развернуто освещаются явления дифракции и интерференции диффузионных потоков, свидетельствующие о волновом характере последних.

В статье Ф. А. Летникова поднят интересный вопрос о геологическом значении «молекулярной памяти» минералов и растворов. Представление «о молекулярной памяти», получившее в последние годы развитие в молекулярной физике вещества, характеризует унаследование элементов ближнего порядка в молекулах вещества при переходе их из условий высоких температур и давлений на более низкий термодинамический уровень, что отражается на молекулярной структуре продуктов химических реакций. Автор приводит ряд данных по свойствам минералов и растворов, образовавшихся в разных термодинамических условиях, которые могут свидетельствовать об отражении в них элементов «молекулярной памяти».

Большой раздел сборника посвящен вопросам термодинамики и физико-химии некоторых процессов минералообразования, в основном рудообразования.

При моделировании продуктивных динамических флюидных систем важное значение имеет миграция элементов и их комплексов в зависимости от их активности и кислотности-щелочности среды. В статье А. Л. Павлова, посвященной этому вопросу, приводятся систематические термодинамические расчеты для ряда элементов и их кислородных комплексов. На основании этих расчетов составлены геохимические таблицы, характеризующие поведение минералообразующих элементов в зависимости от кислотности-щелочности системы. Сделаны детальные расчеты совместной миграции тяжелых металлов с серой и показаны причины, приводящие к осаждению сульфидов. Основной вывод из проделанной автором большой работы заключается в том, что именно кислотность-щелочность гидротермальной динамической системы определяет набор ионизированных частиц раствора, который непрерывно меняется при саморегуляции системы — ее самопроизвольной эволюции в сторону увеличения или уменьшения *pH* и *Eh*, что сказывается как на парагенетических ассоциациях минералов, так и на их зональном распределении. Тема этой статьи продолжена автором в другой, написанной совместно с Л. К. Павловой, статье по термодинамике процессов поведения золота при рудообразовании. Здесь даны термодинамические доказательства правомерности представлений о миграции золота в виде хлоридных, кислородных и сульфидных комплексов и объяснены наложения полей устойчивости минералов, а также некоторые важные факты, такие как высокое содержание золота в арсенопирите и практическое отсутствие его в пирротине. В работе сделан также термодинамический анализ совместного нахождения различных комплексов золота в магмах разной основности, показывающий характер его связей с кислыми магмами и роль процессов гранитизации при мобилизации золота из основных пород.

В эволюции природных термодинамических систем большой интерес представляют пути достижения минимума свободной энергии системы. В статье Ф. А. Летникова, посвященной этому вопросу, показывается, что ограничение количества конечных продуктов реакций в минералообразующих системах может быть обусловлено явлениями компенсации свободной энергии катионов и анионов при возникновении связей. В результате последней устойчивыми будут только те минералы, которые образуются в случае полной компенсации. В другой статье этого же автора обращается внимание на необходимость учета кинетических факторов при термодинамическом анализе геохимических процессов. В качестве важного параметра выдвигается энергия активации процесса, характеризующая энергетичес-

кие затраты на преодоление энергетического барьера, поскольку только активизированные молекулы могут вступать в химические реакции.

Физико-химии процессов скарнообразования посвящена статья Д. В. Калинина, В. Н. Шарапова и С. С. Лапина. На примере железорудных месторождений Горной Шории авторы показывают, что главная масса известковых скарнов развивается здесь на силикатной основе под воздействием горячих растворов весьма простого состава. Этот вывод подтвержден экспериментально путем моделирования процессов скарнообразования в алюмосиликатных породах растворами разного состава.

Миграция через породу активного флюида в условиях термоградиентного поля ведет к физико-химическим процессам, в результате которых меняются тепло- и флюидопроводные свойства пород и характер динамической системы. Об этом говорится в статье А. Н. Дударева и В. И. Сотникова. В ней излагаются экспериментальные данные по фильтрации водного раствора соды через граниты в условиях перепада температур от 700 до 200°С. В результате анализа вещественных и петрографических свойств гранита и растворов, прошедших через образец, установлены ряды подвижности элементов, закономерные изменения плотности и тепловых свойств гранита в зависимости от степени изменения последнего.

Формирование ритмических структур происходит в динамических системах, в которых развиваются диффузионные потоки вещества. Это сопровождается соответствующими физико-химическими изменениями в системе. В статье А. Л. Павлова и А. И. Васильевой этот вопрос разбирается на примере ритмических структур Тейского и Краснояровского магнетитовых месторождений и на основе материалов по экспериментальному синтезу магнетита при встречной диффузии реагентов во влажной породе. С помощью геологических, экспериментальных и расчетных данных показывается, что главным условием образования ритмических структур является пересыщение реагентов на фронте диффузионной волны, устанавливается четкая зависимость расстояния между ритмами от концентрации растворов.

Особый раздел сборника отводится физике и физико-химии тепломассопереноса в динамических флюидных системах.

Динамический характер тепловых полей в районах формирования магнетитовых рудных месторождений является важной причиной развития их зональности. Этому посвящены две статьи В. Н. Шарапова, в том числе одна из них в соавторстве с С. С. Лапиным, А. И. Васильевой и Э. С. Гулецкой. Влияние динамики температурных условий рудообразования особенно существенно сказывается на формировании зональности моноасцендентного типа, связанной с изменением физического и физико-химического состояния динамической рудообразующей системы по мере продвижения флюидов в менее нагретые области. В статье о природе температурного поля при моноасцендентном типе зональности даются некоторые теплофизические его расчеты. На основе экспериментальных и аналитических материалов по температурным полям кристаллизующихся расплавов и флюидных гидродинамических систем делается вывод о том, что температурная зональность моноасцендентного типа обычно связана с динамикой того температурного поля, которое обусловлено самой рудообразующей динамической флюидной системой. Этот вывод развит далее в статье отмеченной выше группы авторов на примере зональности Кондомской группы железорудных месторождений в Горной Шории. Данный железорудный район известен как район классически выраженной линейной зональности, которая обычно связывалась с зональностью теплового поля, созданного предрудными интрузивами. Произведя здесь детальный анализ признаков зональности и оценку температур образования минеральных парагенезисов в различных месторождениях района, авторы пришли к заключению, что линейной зо-

нальности, такой, какой она рисовалась раньше, в районе нет и те проявления ее, которые здесь имеются, в основном связаны с неоднократным прогревом вмещающих пород рудообразующими растворами на разных уровнях фильтрующихся термогидроколонн.

Одним из наиболее сложных и важных вопросов формирования динамических флюидопроводников является развитие тепловых флюидопроводников, о которых уже говорилось выше. А. Н. Дударев и В. И Сотников рассматривают этот вопрос на примере формирования зон грейзенизации в Алтае и приводят данные произведенного ими расчета прогрева зон грейзенизации в зависимости от различной проницаемости горных пород грейзеновых полей на основе измерений тепловых и энергетических особенностей слагающих их пород. В статье показано, что в результате вовлечения в процесс формирования грейзеновой зоны экзотермического тепла происходит саморазогрев активной зоны, ведущий к увеличению ее проницаемости, вплоть до проницаемости около 10 дарси, выше которой все тепло реакций выносится и дальнейший саморазогрев прекращается.

Вопросы о тепловых флюидопроводниках рассмотрены также в статье В. И. Синякова и А. Н. Дударева. Здесь анализируется механизм образования магнезиальных скарнов в гипабиссальной обстановке на примере Леспромхозного скарново-магнетитового месторождения Горной Шории. Это месторождение, ассоциирующее с мелким сиенитовым телом, сформировавшимся в гипабиссальных условиях, известно высокотемпературными минеральными парагенезисами дорудных, сильно развитых здесь магнезиальных скарнов. Авторы предлагают две теплофизические модели динамической системы на этапе магнезиального скарнирования — с замкнутым источником тепла и с обновляющимся источником тепла за счет тепломассопереноса снизу по тепловому флюидопроводнику — сиенитовому телу. Расчет баланса вещества и энергии показывает, что наиболее вероятно образование скарнов при помощи растворов гранитизирующего характера, поступающих по тепловому флюидопроводнику из глубоких горизонтов динамической системы.

Сборник завершается статьей В. Н. Шарапова о закрытых эксплозиях в гипабиссальных условиях. В последнее время появилось много работ, в которых отмечается широкое распространение в рудных полях брекчиевидных пород и брекчий взрывного типа. Тела, сложенные этими породами, частью выходили на поверхность, образуя «трубки взрыва», а частью не имели выхода к ней, являясь закрытыми. В связи с этим возникли представления о закрытых эксплозиях как результате мгновенного фазового расслоения находящихся в надкритическом состоянии растворов при изменении условий давления в системе вследствие тектонических подвижек и т. д. На основании аналитических оценок скорости внедрения магмы при разных значениях давления, а также скорости «сбрасывания» избыточной воды из расплава, автор делает вывод о сомнительности механизма закрытых эксплозий в тех масштабах, которые должны обеспечить образование крупных масс брекчиевидных пород.

Настоящий сборник составлен в основном из работ сотрудников лаборатории экспериментального рудообразования Института геологии и геофизики СО АН СССР. Часть статей написана ими в соавторстве с сотрудниками других лабораторий института.

В сборнике приняли также участие сотрудники лаборатории экспериментальной минералогии и петрографии Института земной коры Восточно-Сибирского филиала СО АН СССР (Ф. А. Летников).

УДК 553.21-24 (553.22): 001.5

А. С. ЛАПУХОВ

ДИФФУЗИОННЫЙ ПЕРЕНОС СВИНЦА И ЦИНКА СКВОЗЬ ВОДОНАСЫЩЕННЫЕ ГОРНЫЕ ПОРОДЫ

(экспериментальные данные)

57786
2044

Диффузионный массоперенос, которому в геологии уделяется все больше внимания, очень трудно оценить количественно, так как чрезвычайно мало данных, содержащих величины коэффициентов диффузии в капиллярно-пористых средах. Диффузионные процессы рассмотрены разными авторами для газов, жидкостей и кристаллических решеток твердых тел, в то время как в горных породах они изучены очень слабо, и геологам почти неоткуда брать необходимые сведения.

На основании экспериментальных исследований диффузионных динамических систем в пористых средах, проводимых лабораторией экспериментального рудообразования Института геологии и геофизики СО АН СССР, нами была сделана попытка оценить скорость диффузии свинца и цинка сквозь водонасыщенные горные породы и рассчитать ее энергии активации в интервале температур 20—80°С при атмосферном давлении.

Диффузионные явления широко используются в технике для разделения веществ, при термообработке для получения покрытий в металлах и т. д. В частности, процессы диффузионного покрытия железа и стали исследованы всеми элементами периодической системы, способными создавать диффузионные покрытия. Эти данные используются для оценки скорости диффузии при геологических процессах. Обширная сводка экспериментальных материалов по диффузии в твердых телах применительно к геологическим процессам имеется, например, в работах М. Л. Дженсена [20], У. Файфа, Ф. Тернера и Дж. Ферхугена [14], К. Менерта [8] и др.

Исследования упомянутых авторов привели к выводу об ограниченной роли диффузии в геологических процессах. Так, по данным Дж. Ферхугена, скорость диффузии Na^{22} в кварце при 500°С равна $5{,}8 \cdot 10^{-10}$ *см²/сек*, а в микропертите — приблизительно $10^{-11} — 10^{-12}$ *см²/сек* [19]. Согласно М. Л. Дженсену [20], коэффициент диффузии Cu^{64} в твердом халькоците при 30°С составляет около 10^{-10} *см²/сек*, а при 130°С — около 10^{-8} *см²/сек*. В некоторых случаях скорость диффузии в твердых телах может быть весьма значительной. Так, при 300°С скорость диффузии золота в свинце превышает скорость диффузии хлористого натрия в водном растворе при комнатной температуре [4].

С повышением температуры скорость диффузии в твердой фазе возрастает и этот процесс становится конкурирующим с межзерновой и поверхностной диффузией. Например, у А. Загрубского (1937) скорость самодиффузии золота имеет следующие результаты:

$T°$, К	1073°	1173°	1273°
D,см²/сутки	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$

На основании изучения диффузионных покрытий в металлах установлено, что диффузия вещества в кристаллической решетке металлов будет эффективной лишь в том случае, если диаметры атомов покрываемого и покрывающего металлов отличаются не более чем на 15—16%.

Принято считать, что наиболее эффективна межзерновая диффузия. Однако этот вывод не является универсальным, так как в зависимости от конкретных условий может меняться относительная роль поверхностной, межзерновой и объемной диффузии в твердой фазе. В частности, еще в 1934 г. Ленгмюром [22] при изучении диффузии тория вдоль волокон проволоки вольфрама было установлено, что поверхностная диффузия совершается быстрее межзерновой и значительно быстрее объемной. Кроме того, В. Зейцем и А. Кейлем [23] обнаружено, что при высоких температурах межзерновая диффузия в металлах совершенно незначительна.

Следует отметить, что выводы упомянутых авторов, сделанные главным образом на основании изучения диффузии в металлах, нельзя механически использовать для характеристики скорости диффузии в горных породах, поскольку последние отличаются гетерогенностью химического состава, неоднородностью физических свойств, неравномерностью пористости и т. д. Важным фактором, влияющим на скорость диффузии, является увлажненность горных пород в геологических условиях: вода может присутствовать в газообразном или парообразном виде, создавать пленку на внутренней поверхности пор либо заполнять межзерновое пространство. Исследованию диффузионного массопереноса сквозь водонасыщенные горные породы посвящен ряд работ зарубежных авторов [17, 18, 25]. Однако этот вопрос пока мало изучен.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА СКВОЗЬ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫЕ СРЕДЫ

В изобарно-изотермических условиях на скорость диффузионного массопереноса сквозь горные породы (в газообразном или жидком состоянии) существенно влияет средний радиус пор и удельная внутренняя поверхность, поскольку коэффициент внутренней диффузии зависит от системы диффундирующее вещество — твердое тело. Практически невозможно оценить удельную роль факторов, влияющих на скорость диффузии. Экспериментальные же методы определения скорости диффузии приводят к суммарным величинам эффективных коэффициентов диффузии (D^*).

В случае бесконечно большой толщины слоя капиллярно-пористой среды, сквозь которую совершается диффузия (II закон Фика) уравнение последней в обобщенном виде записывается следующим образом [21]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^* \Delta c - f^1(c), \qquad (1)$$

где c — концентрация диффундирующего вещества в некоторой точке внутри массы пористого материала; $f^1(c)$ — эффективная скорость реакции, т. е. количество вещества, расходуемого в этой точке за единицу времени на единицу объема вследствие реакции; D^* — эффективный коэффициент диффузии. Понятие «эффективный коэффициент диффузии» впервые введено Я. Б. Зельдовичем в 1939 г. [5] для количественной трактовки скорости внутренней диффузии в пористой среде. Аналогичный подход применяется

в ряде работ для выяснения физической характеристики пористых катализаторов [2, 6, 11, 13, 15]. Обычно исходят из скорости диффузии в единичной поре, перенося эти закономерности на капиллярно-пористую среду в целом. В стационарном случае скорость внутренней диффузии должна быть равна скорости реакции, и уравнение (1) примет вид

$$D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - f^1(c) = 0, \tag{2}$$

где x — расстояние в сантиметрах от рассматриваемой точки до поверхности раздела фаз.

Движущей силой диффузии является не просто градиент концентрации, а термодинамический химический потенциал диффундирующего компонента, поскольку при прочих равных условиях термодинамическая активность среды будет существенным образом сказываться на скорости диффузии [20].

В том случае, если диффузионные процессы не осложняются химическими реакциями, скорость накопления вещества в данной точке можно выразить уравнением

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \text{ (II закон Фика).} \tag{3}$$

Предполагается, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации. При диффузии в одном направлении уравнение (3) решается в следующем виде [21]:

$$c_x = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D^* t}} \right], \tag{4}$$

где c_0 и c_x — концентрации диффундирующих компонентов на поверхности экспериментального образца и на расстоянии x от поверхности; t — время, *сек*; erf — интеграл вероятности.

Эффективный коэффициент диффузии характеризует скорость проникновения вещества сквозь данную площадь поперечного сечения за единицу времени и имеет размерность квадратный сантиметр в секунду.

Эмпирические эффективные коэффициенты широко используются в тех случаях, когда необходимо учесть интегральную величину различных факторов, влияющих на исследуемый процесс, например при изучении теплопроводности, фильтрации, адсорбции и т. д. [6, 7, 15]. В некоторых работах по гетерогенному катализу эффективный коэффициент диффузии используется также в случае диффузии компонентов, сопровождаемой химическими реакциями [16].

Смысл коэффициента становится понятным из уравнения А. Эйнштейна, связывающего средний квадрат смещения частицы со временем диффузии

$$l^{-2} = 2Dt.$$

При движении диффундирующего вещества в порах минералов и горных пород, вследствие соударений со стенами пор и молекул друг с другом, скорость движения частиц замедляется. Если величина среднего свободного пробега частиц λ будет больше размера пор $2r$, то вероятность столкновений частиц со стенками пор будет выше вероятности соударений частиц. В противном случае будут происходить частые соударения частиц между собой и более редкие столкновения со стенками пор. Таким образом, характер внутренней диффузии будет определяться величиной соотношения $\frac{2\bar{r}}{\lambda}$.

Первый из рассмотренных случаев, при котором $\frac{\overline{2r}}{\lambda} < 1$, отвечает кнудсеновской диффузии, второй, характеризующийся отношением $\frac{\overline{2r}}{\lambda} > 1$,— молекулярной диффузии.

При атмосферном давлении кнудсеновская диффузия газов может совершаться в тонких порах, диаметр которых не превышает 10^{-5} *см*, так как при этих условиях, согласно кинетической теории газов, $\lambda \approx 10^{-5}$ *см*. С увеличением давления границы кнудсеновской диффузии смещаются в сторону более тонких пор, например, при $P=300$ *атм* $\lambda \approx 10^{-7}$ *см* и, следовательно, кнудсеновский тип диффузии газов может происходить лишь в порах, размер которых соизмерим с параметрами кристаллических решеток отдельных минералов. Эти закономерности установлены Кнудсеном в 1909 г. на основании изучения потока в тонких капиллярах при низких давлениях. Им было показано, что сопротивление диффузии связано с каждым столкновением со стенкой поры, сопровождаемым кратковременной адсорбцией. При этом молекула теряет свою кинетическую энергию и после кратковременной адсорбции испаряется под произвольным углом. В случае потока Кнудсена разность общего давления не действует на молекулы и они двигаются независимо друг от друга. Иными словами, при определенных термодинамических условиях и радиусе пор в горных породах и минералах, фильтрация вещества невозможна и массоперенос может осуществляться главным образом путем кнудсеновской диффузии и диффузии в твердой объемной фазе.

Одним из видов диффузии является фольмеровская диффузия, представляющая особый вид поверхностной миграции («ползания») адсорбированных молекул вдоль стенок пор. По мнению А. А. Жуховицкого [6], в условиях физической адсорбции молекул пористым сорбентом скорость фольмеровской диффузии значительно превышает скорость кнудсеновской диффузии. Однако при высоких температурах адсорбция обусловлена силами химической связи и характеризуется высокими значениями теплоты и энергии активации. Поэтому процесс «ползания» адсорбированного вещества потребует более высокой энергии активации. Если она достигнет 10 *ккал*, то, по данным Г. К. Борескова [2], скорость поверхностного перемещения даже для самых тонких пор (10^{-7} *см*) будет меньше скорости объемной диффузии. Серьезным препятствием для такого перемещения является и энергетическая неоднородность поверхности минералов и горных пород.

При диффузии ионов анионы и катионы не могут диффундировать независимо друг от друга, так как диффузия их с разными скоростями приводит к возникновению разности потенциалов и, следовательно, к появлению электрического тока. При этом возникает вынужденный поток, который носит название стефановского. Последний в зависимости от его направления может накладываться на обычный поток диффузии или вычитаться из него. В случае диффузии в газовых смесях, где различные компоненты диффундируют с различной скоростью, возникает разность давлений, обусловливающая массовый поток.

Таким образом, краткий обзор основных видов диффузии показывает, что диффузия в твердой фазе играет ограниченную роль и эффективность диффузионного массопереноса сквозь горные породы будет определяться главным образом межзерновой молекулярной диффузией, осложненной стефановским потоком и поверхностной диффузией. Поэтому главное внимание нами было уделено диффузии по межзерновому пространству водонасыщенных горных пород — изучению ее эффективных коэффициентов,

которые учитывают суммарное влияние различных факторов. Ниже приводятся результаты 22 экспериментов по диффузии водного раствора азотнокислого свинца сквозь водонасыщенные горные породы при атмосферном давлении в интервале температур 20—80°С. Кроме того, использованы результаты экспериментов Дж. Веренберга и А. Сильвермана [25] по диффузии раствора хлористого цинка в мраморе.

Изложенные данные позволяют оценить роль диффузии и свидетельствуют о значительном масштабе диффузионного массопереноса в геологических условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для определения эффективных коэффициентов диффузии в горных породах применялась следующая методика экспериментов. Анализируемые образцы квадратного сечения $(1{,}5 \times 1{,}5\ см)^2$ длиной 5—7 *см* помещались в цилиндрические сосуды. Межстеночное пространство изолировалось с помощью эпоксидной смолы. Перед началом эксперимента образец насыщался водой в течение нескольких суток с тем, чтобы исключить фильтрацию, вызванную силами поверхностного натяжения. С одной стороны образца заливалась вода, с другой — раствор диффундирующей соли. Использовались 10% концентрации азотнокислого свинца. Во время опытов препараты термостатировались в водяном термостате. После проведения экспериментов образцы извлекались и распиливались на тонкие пластинки вкрест направления диффузии с помощью алмазной пилы. Содержание свинца в пластинках определялось количественным спектральным анализом в спектральной лаборатории Института геологии и геофизики СО АН СССР (аналитик Л. Андреева). Расчет эффективных коэффициентов диффузии производился по уравнению (4), которое перепишем так:

$$\frac{c_0 - c_x}{c_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^* t}}\right). \tag{5}$$

С помощью этого соотношения можно определить следующие величины: глубину диффузии, коэффициент диффузии, время, необходимое для образования диффузионного слоя определенной концентрации, концентрацию диффундирующего вещества на различных глубинах.

Обозначим выражение $\frac{x}{2\sqrt{D^* t}}$ через α, тогда

$$\frac{c_0 - c_x}{c_0} = \operatorname{erf} \alpha.$$

Определив концентрации c_0 и c_x, по таблицам [9] можно найти величину подынтегрального выражения α. После подстановки α в уравнение (5) для расчета коэффициента диффузии получим следующее выражение:

$$D^* = \frac{x^2}{4t\alpha^2}. \tag{6}$$

Экспериментальные данные наносились на графики: по оси ординат в логарифмическом масштабе откладывались концентрации в весовых процентах, а по оси абсцисс — квадраты расстояний. Фоновые содержания свинца определялись в образцах соответствующих горных пород и затем исключались из экспериментальных данных. При такой системе координат график функции $F(c, x)$ представляет собой параболу второго порядка, так как величина α входит в уравнение (6) во второй степени.

В табл. 1 приведены результаты экспериментов диффузии водных растворов азотнокислого свинца (10% раствор) сквозь породы, характеризующиеся разным литологическим составом и разной пористостью (от 0,24 до 19,65%). Коэффициент диффузии азотнокислого свинца в объемной фазе водного раствора при 12°С и концентрации 0,22 *моль/л* равен $0{,}8218 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*, а при концентрации 0,82 *моль/л* — $0{,}7639 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*.

Для бесконечно разбавленного водного раствора при 25°С расчетным способом получена величина

$$D_{Pb(NO_3)_2} = 1{,}41 \cdot 10^{-5}\ см^2/сек.$$

Из экспериментальных данных следует, что значимая линейная корреляция между коэффициентами диффузии и эффективной пористостью практически отсутствует, хотя намечается тенденция к увеличению коэффициента диффузии для тех пород, которые обладают большей пористостью. Так, в кварцевом песчанике (коэффициент пористости $\beta = 19{,}65\%$) раствор азотнокислого свинца диффундирует в 350 раз быстрее, чем в мраморе ($\beta = 0{,}24\%$). Однако рассланцованный кварцевый кератофир, обладающий пористостью в 16 раз меньшей, чем алевропесчаник, характеризуется примерно тем же порядком скорости диффузии. Это связано прежде всего с резкой анизотропией кварцевого кератофира, обусловленной сланцеватостью. Экспериментальные данные показывают, что скорость диффузии раствора азотнокислого свинца вкрест сланцеватости кварцевого кератофира почти на порядок ниже скорости диффузии по сланцеватости.

По-видимому, многие горные породы обладают анизотропией скорости диффузии, связанной с анизотропией пористости. Поэтому анизотропные горные породы должны характеризоваться векторами скорости диффузии, привязанными к определенным структурным элементам пород (слоистости, сланцеватости и т. д.).

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ДИФФУЗИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

При проведении экспериментов по диффузии водного раствора азотнокислого свинца (10% раствор) сквозь водонасыщенные горные породы при разных температурах использовалась методика, аналогичная описанной выше. Необходимые температуры препаратов создавались с помощью водяного термостата, обеспечивавшего регулировку температур с точностью до ±0,05°С. Результаты спектральных анализов наносились на графики $\lg c - x^2$ и обрабатывались по методу наименьших квадратов. Точка пересечения полученной прямой с осью ординат принималась за концентрацию свинца на поверхности образца (c_0). На полученных графиках определялись концентрации в зависимости от глубины диффузии. Пример обработки экспериментальных данных приведен на рис. 1, где показана прямая, рассчитанная по методу наименьших квадра-

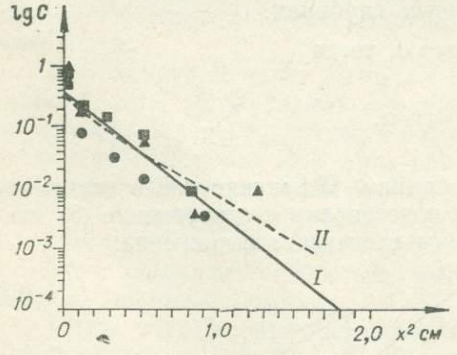


Рис. 1. Пример обработки экспериментальных данных.

I — апроксимированная прямая, рассчитанная по методу наименьших квадратов; *II* — кривая, рассчитанная по уравнению 5 для $D^*_{ср} = 1{,}326 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*.

Таблица 1

Величина эффективных коэффициентов диффузии Pb^{2+} в горных породах при стандартных условиях*

Горная порода	Расстояние x, *см*	Концентрация Pb		Время диффузии, *сек*	Коэффициент диффузии, $см^2/сек$ D^*	Пористость горных пород, %
		на поверхности проб, %	на расстоянии x, *см*			
Кварцевый песчаник	0,35 0,66 0,96 1,26 1,57	0,6	0,5 0,2 0,04 0,02 0,016	165600	$8,220 \cdot 10^{-6}$ $1,417 \cdot 10^{-6}$ $1,023 \cdot 10^{-6}$ $1,051 \cdot 10^{-6}$ $1,501 \cdot 10^{-6}$	19,65
				Средний	$2,64 \cdot 10^{-6}$	
Алевропесчаник	0,40 0,70 1,0 1,3	0,3	0,15 0,08 0,03 0,005	165600	$1,046 \cdot 10^{-6}$ $1,201 \cdot 10^{-6}$ $1,122 \cdot 10^{-6}$ $8,933 \cdot 10^{-7}$	12,85
				Средний	$1,06 \cdot 10^{-6}$	
Алевролит	0,13 0,43 0,73	0,55	0,5 0,02 0,16	165600	$3,150 \cdot 10^{-6}$ $1,252 \cdot 10^{-7}$ $1,471 \cdot 10^{-7}$	1,285
				Средний	$1,31 \cdot 10^{-6}$	
Кварцево-серицитовый сланец	0,19 0,6 0,9 1,2 1,5 1,8	0,25	0,2 0,1 0,04 0,025 0,03 0,015	8899200	$7,023 \cdot 10^{-9}$ $2,906 \cdot 10^{-8}$ $2,275 \cdot 10^{-8}$ $3,005 \cdot 10^{-8}$ $5,224 \cdot 10^{-8}$ $5,386 \cdot 10^{-8}$	2,00
				Средний	$3,25 \cdot 10^{-8}$	
Углисто-мергелистый сланец	0,38 0,72 1,04 1,33	0,4	0,08 0,02 0,02 0,01	2073600	$2,144 \cdot 10^{-8}$ $3,282 \cdot 10^{-8}$ $6,818 \cdot 10^{-8}$ $8,401 \cdot 10^{-8}$	1,95
				Средний	$5,161 \cdot 10^{-8}$	
Рассланцованный кварцевый кератофир (диффузия по сланцеватости)	0,17 0,47 0,77 1,05 1,35	0,35	0,3 0,2 0,15 0,1 0,05	338400	$1,27 \cdot 10^{-6}$ $1,021 \cdot 10^{-6}$ $1,395 \cdot 10^{-6}$ $1,45 \cdot 10^{-6}$ $1,268 \cdot 10^{-6}$	0,805
				Средний	$1,28 \cdot 10^{-6}$	
Метаморфизованный порфирит	0,43 0,72 1,02 1,30	0,05	0,028 0,023 0,022 0,015	8899200	$3,093 \cdot 10^{-8}$ $5,37 \cdot 10^{-8}$ $7,453 \cdot 10^{-8}$ $8,632 \cdot 10^{-8}$	0,284
				Средний	$6,136 \cdot 10^{-8}$	
Мрамор	0,41 0,71	0,008	0,002 0,0005	8899200	$7,173 \cdot 10^{-9}$ $8,121 \cdot 10^{-9}$	0,24
				Средний	$7,647 \cdot 10^{-9}$	

* Согласно расчетным данным скорость диффузии азотнокислого свинца для бесконечно разбавленного раствора при 25°С равна $1,41 \cdot 10^{-5}$ $см^2/сек$.

Таблица 2

Изменение величин эффективных коэффициентов диффузии свинца сквозь горные породы при разных температурах

Горная порода	Температура, °С	Расстояние x^2, $см^2$	Концентрация Pb		Коэффициент диффузии, $см^2/сек \cdot 10^{-7}$
			на поверхности проб, %	на расстоянии x, $см$	
Кварцевый песчаник	20	0,23	0,7	0,2	5,838
		0,35		0,1	4,778
		0,45		0,06	4,369
		0,56		0,03	3,952
		0,64		0,02	3,794
		0,77		0,01	3,676
		0,86		0,006	3,596
		0,98		0,003	3,475
		1,06		0,002	3,407
				Средний	4,098
То же	30	0,25	0,3	0,1	7,796
		0,37		0,06	6,609
		0,52		0,03	5,491
		0,61		0,02	5,222
		0,77		0,01	4,951
		0,88		0,006	6,664
		1,03		0,003	4,489
		1,13		0,002	4,430
				Средний	5,456
»	80	0,49	0,9	0,2	10,013
		0,72		0,1	8,138
		0,90		0,06	7,704
		1,12		0,03	7,083
		1,26		0,02	6,931
		1,48		0,01	6,649
		1,65		0,006	6,452
		1,87		0,003	6,292
		2,02		0,002	6,245
				Средний	7,278
Кварцевый кератофир (диффузия по сланцеватости)	30	0,13	0,06	0,03	8,142
		0,20		0,02	6,157
		0,33		0,01	4,957
		0,43		0,006	4,608
		0,56		0,003	4,242
		0,63		0,002	3,998
				Средний	5,351
	50	0,15	0,1	0,06	14,960
		0,32		0,03	8,654
		0,42		0,02	7,502
		0,59		0,01	6,323
		0,73		0,006	5,966
		0,90		0,003	5,471
		1,0		0,002	5,300
				Средний	7,739
	80	0,17	0,17	0,1	16,181
		0,35		0,06	11,640
		0,58		0,03	9,273

(Продолжение)

Горная порода	Температура, °С	Расстояние x^2, $см^2$	Концентрация Pb		Коэффициент диффузии, $см^2/сек \cdot 10^{-7}$
			на поверхности проб, %	на расстоянии x, $см$	
		0,72		0,02	8,469
		0,97		0,01	7,796
		1,15		0,006	7,563
		1,38		0,003	6,981
		1,52		0,002	6,937
				Средний	9,355
Гранит	50	0,29	0,07	0,03	13,362
		0,45		0,02	11,590
		0,69		0,01	9,244
		0,89		0,06	8,642
		1,12		0,003	7,904
		1,28		0,002	5,590
				Средний	9,721
Кварцево-серицитовый сланец	20	0,05	0,14	0,1	10,70
		0,12		0,06	5,529
		0,22		0,03	4,096
		0,27		0,02	3,686
		0,36		0,01	3,175
		0,44		0,006	3,106
		0,53		0,003	2,915
		0,59		0,002	2,754
				Средний	4,49
	30	0,03	0,125	0,1	13,350
		0,12		0,06	6,950
		0,25		0,03	5,242
		0,32		0,02	4,630
		0,45		0,01	4,228
		0,54		0,006	3,986
		0,66		0,003	3,730
		0,74		0,002	3,692
				Средний	5,726

тов, и нанесена кривая, вычисленная для среднего коэффициента диффузии песчаника ($D^*_{ср} = 1{,}326 \cdot 10^{-7}$ $см^2/сек$, $t = 8$ суткам, табл. 2). На рис. 1 видно также, что кривая II удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными.

Эксперименты проводились в кварцевом песчанике, в кварцево-серицитовом сланце, в кварцевом кератофире и граните. Ввиду большого разброса концентраций в граните удовлетворительными оказались результаты лишь для 50°С. Средний коэффициент диффузии в крупнозернистом граните оказался довольно высоким

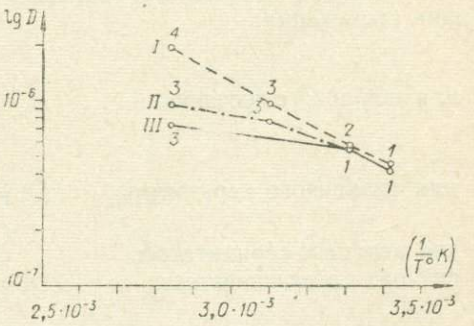


Рис. 2. Зависимость средних эффективных коэффициентов диффузии от температуры.

I — кварцевый песчаник; *II* — кварцевый кератофир; *III* — кварцево-серицитовый сланец.

($9{,}721 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*). Для остальных пород удалось вычислить средние эффективные коэффициенты диффузии в интервале температур 20 — 80°С (см. табл. 2 и рис. 2).

Зависимость коэффициента диффузии от температуры определяется законом Больцмана [10]:

$$D = D_0 e^{-E/RT}, \tag{7}$$

где D_0 — константа; E — энергия активации диффузии; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура. Множитель D_0 в уравнении (7) в небольшом интервале температур слабо зависит от температуры. Поэтому обычно D_0 считают независящим от температуры и называют частотным множителем. Из этого уравнения следует, что, зная значения D при разных температурах, можно определить D_0 и E. Прологарифмировав уравнение (7), получим

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E}{RT} \tag{8}$$

или (после перехода к десятичным логарифмам, деления на модуль и подстановки $R = 1{,}98725 \frac{кал}{моль/град}$) уравнение (8) примет вид

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{E}{1{,}98725 \cdot 2{,}303 \cdot T} = \lg D_0 - \frac{E}{4{,}576 \cdot T}. \tag{9}$$

Выражение (9) является уравнением прямой, причем тангенс угла наклона ее к оси $\frac{1}{T}$ равен коэффициенту при $\frac{1}{T}$, т. е.

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{E}{4{,}576}, \tag{10}$$

откуда

$$E = -4{,}576 \operatorname{tg}\alpha.$$

Величину tgα можно определить графически либо рассчитать, исходя из следующего выражения:

$$\operatorname{tg}(180^\circ - \alpha) = \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \tag{11}$$

На основании данных, приведенных в табл. 3 (см. рис. 2), получим следующие выражения:

для кварцевого песчаника $D_1 = 1{,}19 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-\frac{1967}{RT}}$;

для кварцевого кератофира $D_2 = 2{,}66 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-\frac{2352}{RT}}$; (12)

для кварцево-серицитового сланца, по сланцеватости $D_3 = 1{,}66 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{4813}{RT}}$.

Энергия активации диффузии показывает, какую минимальную работу необходимо совершить частице для преодоления энергетического барьера. Так, для жидкостей E меняется в пределах от 1 до 10 *ккал/г-атом*, а D_0 — от 1 до 10^{-4} *см²*. Наибольшие значения имеют энергии активации самодиф-

Таблица 3

Величины эффективных коэффициентов диффузии свинца сквозь водонасыщенные горные породы при разных температурах

Порода	Величины эффективных коэффициентов диффузии, *см²/сек*			
	100°C	200°C	300°C	400°C
Кварцевый песчаник	$8{,}4 \cdot 10^{-7}$	$1{,}47 \cdot 10^{-6}$	$2{,}11 \cdot 10^{-6}$	$2{,}73 \cdot 10^{-6}$
Кварцевый кератофир	$1{,}12 \cdot 10^{-6}$	$2{,}18 \cdot 10^{-6}$	$3{,}36 \cdot 10^{-6}$	$4{,}57 \cdot 10^{-6}$
Кварцево-серицитовый сланец	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$9{,}92 \cdot 10^{-6}$	$2{,}42 \cdot 10^{-5}$	$4{,}58 \cdot 10^{-5}$

фузии в металлах. Например, работа активации самодиффузии золота $Q = 62{,}9$ *ккал/моль* [4]. Исследования скорости диффузии ионов свинца в твердых электролитах ($PbCl_2$ и $PbBr_2$) дали следующие зависимости [4]

$$D_{PbCl_2} = 1{,}06 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{38120}{RT}} \quad \text{и} \quad D_{PbBr_2} = 3{,}43 \cdot 10^4 \cdot e^{-\frac{30000}{RT}}.$$

Из приведенных выше материалов видно, что в случае диффузии свинца сквозь водонасыщенные горные породы величина энергий активации диффузии составляет от 1,967 до 4, 813 *ккал/моль*, что примерно на порядок ниже энергий активации диффузии в твердых телах и соизмеримо с энергиями активации диффузии в жидкостях.

Таким образом, величины эффективных коэффициентов диффузии и энергии активации диффузии свидетельствуют о том, что эффективность диффузионного массопереноса в рассматриваемом случае обусловлена диффузией в поровой жидкости, заключенной в межзерновом пространстве горных пород.

Исходя из выражения (12), можно ориентировочно оценить порядок величин коэффициентов диффузии свинца в соответствующих породах при высоких температурах (см. табл. 3).

Представим себе простейшую геологическую модель (трещину), по которой фильтруется раствор с постоянной концентрацией свинца, равной

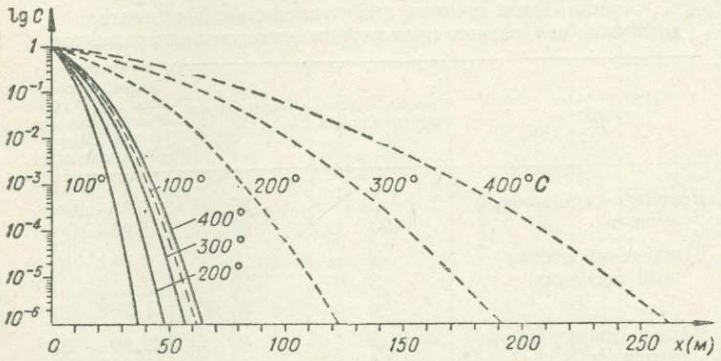


Рис. 3. Кривые распределения концентраций свинца в кварцевом песчанике (сплошные линии) и в кварцево-серицитовом сланце (пунктирные линии) при 100, 200, 300 и 400°C.

1 *экв/л*. Пользуясь величинами D^*, можно рассчитать глубину диффузии раствора определенной концентрацией во вмещающие породы согласно уравнению (5). На рис. 3 изображены кривые распределения свинца в кварцевом песчанике и кварцево-серицитовом сланце за 10 000 лет для изобарно-изотермических условий при разных температурах и соответствующих давлениях, обеспечивающих существование жидкой фазы. Ограничивающими условиями являются: отсутствие химического взаимодействия диффундирующего раствора со средой и постоянство химического состава раствора, фильтрующегося по трещине.

Продолжительность времени диффузии принята условно на основании фактов, установленных для современных вулканических областей. Так, по данным В. В. Аверьева [1], минимальная оценка времени существования паужетских гидротерм составляет около 10 000 лет. Расчеты показывают, что при 400°С фронт концентрации свинца, равный 10^{-6} *экв/л*, мог диффундировать в плотном кварцевом песчанике почти на 65 *м*, а в кварцево-серицитовом сланце — на 260 *м*. За 10^6 лет эти цифры увеличились бы в 10 раз, однако существование подобной системы в течение такого продолжительного промежутка времени сомнительно.

ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ ДИФФУЗИИ, СВЯЗАННЫЕ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ДИФФУНДИРУЮЩЕГО РАСТВОРА СО СРЕДОЙ

Диффузия вещества сквозь водонасыщенные горные породы может сопровождаться адсорбцией компонентов стенками пор и химическими реакциями со средой. В этом случае в диффузионный процесс вносятся некоторые осложнения, так как коэффициенты диффузии, замеренные для разных промежутков времени, окажутся неравными.

Продолжительность описываемых экспериментов составляла от 2 до 103 суток. За этот промежуток времени средние эффективные коэффициенты диффузии свинца сквозь кварцево-серицитовые сланцы уменьшились почти в 10 раз, а в кварцево-карбонатном песчанике, характеризующемся еще большей поглощающей способностью, за 8 суток коэффициенты диффузии уменьшились почти в 4 раза (табл. 4).

Если диффузия вещества сопровождается сильным химическим взаимодействием со средой, то простой зависимости увеличения скорости диффузии от температуры не наблюдается и происходит резкое падение скоро-

Таблица 4

Сопоставление средних эффективных коэффициентов диффузии для разных промежутков времени экспериментов

Порода	Время эксперимента, сутки	Температура, °С	Величина средних эффективных коэффициентов диффузии, $см^2/сек$
Кварцево-серицитовый сланец	2	20	$4{,}49 \cdot 10^{-7}$
	103	20	$3{,}25 \cdot 10^{-8}$
Кварцево-карабонатный песчаник	1	20	$5{,}083 \cdot 10^{-7}$
	3	20	$2{,}611 \cdot 10^{-7}$
	8	20	$1{,}362 \cdot 10^{-7}$
Мрамор (диффузия раствора $ZnCl_2$)*	2	40	$2{,}89 \cdot 10^{-7}$
	4	40	$8{,}327 \cdot 10^{-8}$

* Эти величины рассчитаны на основании результатов экспериментальных данных, приведенных в статье Веренберга и др. [25].

Таблица 5

Эффективные коэффициенты диффузии раствора хлористого цинка в мраморе

№ обр.	Продолжительность диффузии, *час*	Температура, °С	Глубина диффузии, *см*	Концентрация Zn^{65} в исходном растворе, *имп/мин*	Распределение Zn^{65} в мраморе, *имп/мин*	Эффективные коэффициенты диффузии Zn^{65} в мраморе, рассчитанные Веренбергом и др. (25)	Эффективные коэффициенты диффузии Zn^{65} в мраморе, рассчитанные автором
1A	48	40	0,135	17653	6260,0	$4,12 \cdot 10^{-8}$	—
			0,470		188,6	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$1,362 \cdot 10^{-7}$
			0,862		20,13	$5,55 \cdot 10^{-7}$	$2,566 \cdot 10^{-7}$
			1,257		6,02	$1,37 \cdot 10^{-6}$	$4,20 \cdot 10^{-7}$
							Средн. $2,709 \cdot 10^{-7}$
1B	48	40	0,132	19510	7964,2	$4,44 \cdot 10^{-8}$	—
			0,473		405,3	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$1,697 \cdot 10^{-7}$
			0,893		30,1	$5,31 \cdot 10^{-7}$	$2,756 \cdot 10^{-7}$
			1,275		8,2	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$4,953 \cdot 10^{-7}$
							Средн. $3,135 \cdot 10^{-7}$
1C	48	40	0,138	17323	6443,6	$3,69 \cdot 10^{-8}$	—
			0,484		233,2	$1,97 \cdot 10^{-7}$	$1,545 \cdot 10^{-7}$
			0,914		17,43	$5,41 \cdot 10^{-7}$	$2,687 \cdot 10^{-7}$
			1,305		4,56	$1,39 \cdot 10^{-6}$	$4,299 \cdot 10^{-7}$
							Средн. $2,843 \cdot 10^{-7}$
2B	48	60	0,172	8121	5287,9	$3,99 \cdot 10^{-8}$	—
			0,542		49,7	$2,37 \cdot 10^{-7}$	$1,259 \cdot 10^{-7}$
			0,912		9,7	$8,81 \cdot 10^{-7}$	$2,494 \cdot 10^{-7}$
			1,282		6,12	$9,98 \cdot 10^{-6}$	$4,507 \cdot 10^{-7}$
							Средн. $2,753 \cdot 10^{-7}$
2C	48	60	0,132	17630	11762,0	$6,68 \cdot 10^{-8}$	—
			0,536		192,87	$2,83 \cdot 10^{-7}$	$1,443 \cdot 10^{-7}$
			0,854		67,17	$6,04 \cdot 10^{-7}$	$2,763 \cdot 10^{-7}$
			1,259		8,28	$6,04 \cdot 10^{-7}$	$4,001 \cdot 10^{-7}$
							Средн. $2,735 \cdot 10^{-7}$
3A	48	86,4	0,172	14629	7838,20	$6,35 \cdot 10^{-8}$	—
			0,556		154,20	$1,96 \cdot 10^{-7}$	$1,645 \cdot 10^{-7}$
			0,826		27,80	$4,86 \cdot 10^{-7}$	$2,321 \cdot 10^{-7}$
			1,275		4,68	$1,14 \cdot 10^{-6}$	$4,025 \cdot 10^{-7}$
							Средн. $2,663 \cdot 10^{-7}$
3B	48	86,4	0,136	16506	11145,0	$8,35 \cdot 10^{-8}$	—
			0,499		643,7	$1,85 \cdot 10^{-7}$	$1,997 \cdot 10^{-7}$
			0,888		31,53	$3,18 \cdot 10^{-7}$	$2,560 \cdot 10^{-7}$
			1,264		14,20	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$4,454 \cdot 10^{-7}$
							$3,003 \cdot 10^{-7}$
4	96	40,1	0,120	11457	10347,0	$1,25 \cdot 10^{-8}$	—
			0,365		260,43	$6,48 \cdot 10^{-8}$	$3,845 \cdot 10^{-8}$
			0,622		116,36	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$8,715 \cdot 10^{-8}$
			0,895		23,25	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$1,242 \cdot 10^{-7}$
							Средн. $8,327 \cdot 10^{-8}$

сти диффузии с увеличением продолжительности экспериментов (см. табл. 4). В качестве примера приведем данные Дж. Веренберга и А. Сильвермана [25]. Кроме экспериментального исследования диффузии хлористого цинка, меченного радиоактивным изотопом Zn^{65}, сквозь мрамор этими авторами делается попытка определить коэффициенты диффузии цинка в известняках, вмещающих полиметаллические рудные тела, окруженные гипогенными ореолами рассеивания.

На основании анализа природных систем и полученных экспериментально коэффициентов диффузии рассчитывается время минерализации, которое для рудного тела 1 месторождения Гильман составило около 6000 лет. Отметим, однако, что Дж. Веренберг и А. Сильверман допускают ряд ошибок. В частности, по их данным, с увеличением продолжительности экспериментов уменьшается скорость диффузии, поскольку с образованием гидрата окиси цинка (при максимальной активности цинка величина *pH* гидратообразования цинка составляет 5,5) диффундирующая кислая соль $ZnCl_2$ вступает во взаимодействие с карбонатной средой. Использование этих эффективных коэффициентов диффузии для анализа природных систем приводит к искажению результатов. Кроме того, для расчета коэффициентов диффузии по формуле (5) упомянутые выше авторы брали величину c_0, равную исходной концентрации $ZnCl_2$ в растворе, а не на поверхности образца, сквозь которую совершается диффузия раствора. Получились трудносопоставимые величины эффективных коэффициентов диффузии, меняющиеся почти на 2 порядка в пределах глубины диффузионного слоя образца, которая составляла до 1,3 *см*.

Этого разнобоя данных можно легко избежать, если воспользоваться методикой расчетов, изложенной выше. Результаты расчетов приведены в табл. 5. За концентрацию на поверхности условно принималась концентрация Zn^{65} (в импульсах в минуту) в сечениях, непосредственно примыкающих к поверхности образцов.

В качестве примера сопоставим экспериментальные и расчетные данные для табл. 5, обр. 1А. С этой целью нанесем на график кривые теоретического распределения концентраций, рассчитанные по уравнению (5) для величин средних эффективных коэффициентов диффузии, полученных нами ($D^*_{ср} = 2{,}709 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*) и Веренбергом и др. [25] ($D^*_{ср} = 5{,}425 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*). На рис. 4 видно, что график $\lg c - x^2$ обнаруживает более удовлетворительное совпадение с положением экспериментальных точек для $D^*_{ср} = 2{,}709 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек* (кривая II, в то время как кривая I оказывается за их пределами.

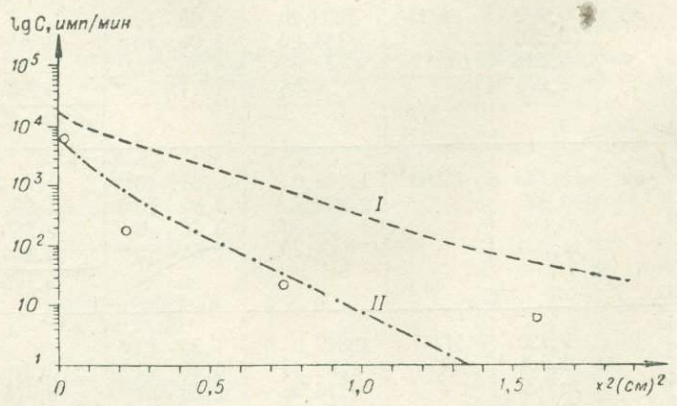


Рис. 4. Сопоставление средних эффективных коэффициентов диффузии, рассчитанных с помощью разных методик (объяснение в тексте).

На основании табл. 4 имеем следующие эффективные коэффициенты диффузии $ZnCl_2$ при разных температурах:

t°C	40	60	86,4
D,$см^2/сек$	$2{,}895 \cdot 10^{-7}$	$2{,}744 \cdot 10^{-7}$	$2{,}833 \cdot 10^{-7}$

Эти данные свидетельствуют о тенденции к уменьшению скорости диффузии $ZnCl_2$ в мраморе с повышением температуры, что, по-видимому, объясняется увеличением скорости химического взаимодействия диффундирующей кислой соли со щелочной средой. Следовательно, реакция главным образом локализована на поверхности образца. Этой же причиной, вероятно, объясняется и уменьшение скорости диффузии с увеличением продолжительности экспериментов. В частности, с увеличением продолжительности экспериментов вдвое скорость диффузии уменьшилась почти в 3,5 раза.

ВЫВОДЫ

1. Диффузия является важным фактором массопереноса при метасоматических процессах, и эффективность диффузионного массопереноса сквозь увлажненные горные породы обусловлена главным образом межзерновой молекулярной диффузией в поровой жидкости. В гидротермальных условиях масштабы диффузионного переноса свинца сквозь горные породы могут измеряться десятками и даже сотнями метров за 10 000 лет.

2. Эффективные коэффициенты диффузии свинца и цинка сквозь горные породы обычно на несколько порядков меньше коэффициентов диффузии в объемной фазе водного раствора и для большинства горных пород при стандартных условиях (при 25°C и 1 *атм*) колеблются от 10^{-6} до 10^{-9} $см^2/сек$.

3. Большую роль на скорость диффузии оказывает структурный фактор (кливаж, рассланцовка, слоистость и т. д.). В проведенных экспериментах скорость диффузии по сланцеватости пород оказалась почти на порядок выше, чем вкрест ее.

4. С повышением температуры скорость диффузии сквозь горные породы возрастает. Энергии активации диффузии азотнокислого свинца сквозь исследуемые горные породы в интервале температур 20—80°C составляют от 2 до 4,8 *ккал/моль*, соизмеримые с энергиями активации диффузии в жидкостях.

5. Если диффундирующий раствор вступает во взаимодействие со средой, с увеличением продолжительности экспериментов происходит падение скорости диффузии. С возрастанием температуры в таких случаях скорость диффузии не повышается в связи с увеличением скорости реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверьев В. В. О соотношении между гидротермальной и магматической деятельностью. Матер. ко II Всес. вулканолог. совещ. Петропавловск-Камчатский, 1964.
2. Боресков Г. К. Влияние процессов переноса тепла и вещества на скорость контактных реакций. «Хим. пром.», 1947, № 9.
3. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., ИЛ., 1948.
4. Жданов Г. С. Физика твердого тела. Изд. МГУ, 1962.
5. Зельдович Я. Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале. «Ж. физ. хим.», 1939, т. XIII, вып. 2.
6. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., «Наука», 1964.
7. Лыков А. В. Теория теплопроводности. Изд-во технико-теорегич. лит., М., 1952.

8. Менерт К. Новое о проблеме гранитов. М., ИЛ., 1963.
9. Милн-Томсон Л. М., Комри Л. Дж. Четырехзначные математические таблицы. Физматгиз:, 1961.
10. Николаев Л. А., Тулупов В. Л. Физическая химия. М., «Высшая школа», 1964.
11. Ройтер В. А. Кинетика синтеза аммиака. «Ж. физ. хим.», 1940, т. XIV, вып. 9—10.
12. Справочник химика. Т. III. М., «Химия», 1965.
13. Уилер Э. Скорость реакций и избирательность в порах катализатора. Сб. «Катализ. Вопр. теории и методы иссл.» ИЛ,. 1955.
14. Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ, 1962.
15. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1947.
16. Чередниченко В. М., Темкин М. И. Влияние внутренней диффузии на протекание гетерогенной капиллярной реакции, тормозимой продуктом. «Ж. физ. хим.», 1957, стр. 31, 157.
17. Duffel S. Diffusion and its relation to ore deposition. Econ. Geol., 1937, vol. 32, p. 493—511.
18. Garrels R. M., Drever R. M., Howland A. L. Diffusion of ions through intergranular spaces in water-saturated rocks. — Bull. of the geol. soc. of America, 1949, vol. 60, № 12, p. 1.
19. Jensen M. L. The rational and geological aspects of solid diffusion. The Canadian Mineralogist, 1965, vol. 8, p. 3.
20. Jensen M. L. Solid diffusion of radioactive Na in perthite. — Amer. Journ. Sci., 1952, 250.
21. Jost W. Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung. Damstadt Fortschritte der physikalischen Chemie. — Verlag von Dr. Dietrich Steinkopf, 1957.
22. Langmuir J. Thoriated tungstens filaments. — J. Franklin Inst. 1934, 217, 543.
23. Seith W., Keil A. Die selbst Diffusion im festen Blei. — Zeit. Metallkunde, 1933, 24, 104.
24. Veerhogen J. Jonic diffusion and electrical conductivity in quarc. Amer Min., 1952, 37, 637—655.
25. Wehrenberg J. P., Silverman A. Studies of the base metal diffusion in experimental and natural sistems. — Econ. Geol., 1965, vol. 60, p. 317—350.
26. Weiz P. B. Diffusitivity of porous particles. Zeitschrift für physic. Chem. 1957, № 1/2.

УДК 532.72

П. И. КАУШАНСКАЯ, Е. Г. АВВАКУМОВ

ДИФФУЗИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПЕСКЕ И ПЕСЧАНИКЕ

Среди геологических явлений, связанных с процессами рудообразования, известны примеры развития минеральных скоплений, возникших при встречной диффузии реагентов. Такие тела, имеющие жиловидные и неправильные очертания, были получены экспериментально [2,3].

В ходе более детальных исследований нами добыты материалы, характеризующие диффузию хлорного железа в смоченном водой песке. В настоящей статье изложены методика работы и ее основные результаты.

Экспериментальная камера сделана из органического стекла и разделена на три части пористыми перегородками. Средняя часть заполнялась носителем-песком. В одну камеру заливался раствор хлорного железа, в другую — вода. Жидкости пропитали песок, в котором хлорное железо образовало зону осадка оранжево-коричневого цвета.

Чтобы проследить динамику процесса, необходимо было измерить концентрацию ионов Fe^{+3} в разных местах. Для этого через верхнюю крышку в камеру, в разные участки ее песчаной массы, было помещено несколько электродов из платиновой проволоки. Такой же электрод опущен в камеру с раствором $FeCl_3$. В результате окислительно-восстановительной реакции

$$Fe^{+3} + e \rightleftarrows Fe^{+2} \qquad (1)$$

на электродах возникает потенциал, позволяющий судить о концентрации ионов железа в растворе. Для сравнения использован каломельный электрод, насыщенный раствором KCl с $E = 0{,}2426$ *в*. Измерение потенциалов производилось по потенциометрической схеме с помощью потенциометра ППТВ-1.

Зная потенциал на электроде, помещенном в растворе, по уравнению Нернста

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c, \qquad (2)$$

можно вычислить концентрацию ионов железа в растворе. Однако в нашей работе применение уравнения Нернста привело к затруднениям. Поэтому в дальнейшем мы не пользовались им, а принимали, что $E \sim \lg c$. Это допущение не приводит к большим ошибкам, так как определяемые концентрации близки к исходной концентрации. Для нахождения коэффициентов диффузии мы брали относительные величины. Концентрация исходного

раствора принималась за единицу, остальные концентрации определялись как ее доли.

Изменения потенциала во времени на электродах, помещенных в песок и исходный раствор, представлены на рис. 1. Время на графике выражено в сутках, а потенциал взят по отношению к водородному электроду. С течением времени потенциалы электродов в песке и в исходном растворе выравниваются.

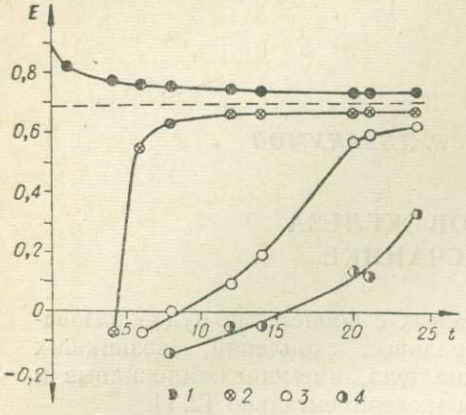


Рис. 1. Изменение потенциала на электродах, помещенных в песок и исходный раствор $FeCl_3$ в зависимости от времени.

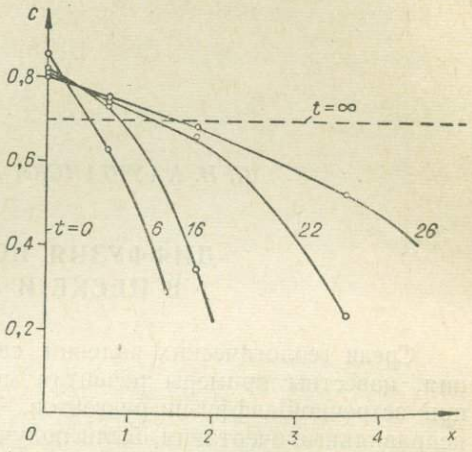


Рис. 2. Картина движения фронта диффузии в зависимости от времени.

Изменение потенциала: *1* — в исходном растворе; *2* — на первом электроде в песке; *3* — на втором электроде в песке; *4* — на третьем электроде в песке.

Как известно, зависимость концентрации диффундирующего вещества от времени t, расстояния x и коэффициента диффузии D можно найти двумя способами: 1) принимая время за постоянную величину, определяют концентрацию диффундирующего вещества на различных расстояниях от начальной границы диффузии; 2) в качестве постоянной величины берут расстояние и определяют концентрацию диффундирующего вещества при различном времени. Нами использован второй способ. Движение фронта диффузии хлорного железа в песке со временем, полученное в результате наших экспериментов, показано на рис. 2.

Уравнение диффузии (II закон Фика)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{3}$$

для непостоянного источника диффузии на поверхности тела (в нашем опыте на границе раствор $FeCl_3$ — песок) дает такое решение:

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\pi D t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \tag{4}$$

где t — время диффузии, x — расстояние, на которое переместилось диффундирующее вещество, c — концентрация при данных t и x, c_0 — исходная концентрация вещества при $t = 0$ и $x = 0$, D — коэффициент диффузии. В общем случае D является функцией концентрации диффундирующего вещества и, следовательно, зависит от координат и времени.

Для нахождения коэффициентов диффузии уравнение (4) сводится путем логарифмирования к следующему виду:

$$\lg c = -\left(\frac{0{,}1086}{Dt}\right) \cdot x^2 + \text{const.} \qquad (5)$$

Коэффициенты диффузии $FeCl_3$ в песке и песчанике

В песке						В песчанике	
0,5N		1N		2N		1,5 N	
t	$D10^7$	t	$D10^7$	t	$D10^7$	t	$D10^7$
6	7,8	5	9,3	6	19,1	3	24,2
14	5,5	9	16,4	10	38,0	5	17,7
16	6,5	17	131,0	14	133,0	7	17,0
22	11,42					9	18,1
26	39,0					11	19,3
						13	22,0
						15	23,2
						19	30,0

Примечание. Время выражено в сутках, а коэффициенты диффузии в квадратных сантиметрах в секунду.

Определяя тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg c$, x^2, мы вычисляли коэффициенты диффузии хлорного железа в песке и песчанике при различных исходных концентрациях. Полученные результаты приведены в таблице. Коэффициенты диффузии в песке зависят как от исходной концентрации раствора, так и от времени его диффузии. В опыте с песчаником наблюдается постоянство коэффициентов диффузии со временем. Это объясняется пористостью породы. В опыте с песком поры довольно крупные и концентрационные изменения совершаются быстро, в опыте с песчаником они протекают медленнее, так как размер пор в нем гораздо меньше. Величины коэффициентов диффузии в породе могут служить показателем пористости (межзерновые пространства) породы. Мы вычислили эту пористость песка и песчаника и получили значения, согласующиеся со значениями, приведенными в работе [1]. Для сравнения взяли коэффициент диффузии иона железа в разбавленном водном растворе, вычисленный по формуле

$$D\mathrm{Fe}^{+3} = \frac{RT}{nF^2}\lambda_0, \qquad (6)$$

где λ_0 — эквивалентная электропроводность в бесконечно разбавленном растворе. По этой формуле коэффициент диффузии иона железа в водном растворе равен $1{,}15 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*. Имеются данные [4] для коэффициентов диффузии $FeCl_2$ в 0,2 N растворе и $Fe(NO_3)_3$ в 0,3 N растворе, которые близки к рассчитанному нами значению и равны соответственно $7 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек* и $5{,}7 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*. Отношение

$$\frac{D \text{ в бесконечно разбавленном водном растворе}}{D \text{ в породе}} = K_{\text{пор}} \qquad (7)$$

может служить качественной характеристикой пористости среды. Нами получено значение K, которое характеризует открытую пористость и равно для песка 16,4, для песчаника — 6.

ВЫВОДЫ

1. Определены коэффициенты диффузии хлорного железа в песке и в песчанике. Установлена зависимость их от концентрации.

2. Показано, что коэффициенты диффузии могут быть использованы для качественного определения пористости породы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабранова В. Н., Лепарская Н. Д. Определение физических свойств горных пород. Гостоптехиздат, 1957.
2. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И., Лапин С. С. «Геол. рудн. месторожд.», 1961, № 2, 45.
3. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И., Саратовкин Д. Д. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1961, № 4. 382.
4. Справочник физических, химических и технологических величин. М., 1931.

Э. Г. ПОСПЕЛОВ

О ТЕРМОДИФФУЗИОННОМ ЭФФЕКТЕ В ВОДНО-НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

В геологических флюидных динамических системах большую роль в переносе вещества играют диффузионные процессы [5]. Диффузия как относительное движение компонентов смеси возникает из-за неоднородности ее состава и состояний. При этом обычно выделяется два основных ее типа: обычная (или концентрационная) диффузия, вызванная градиентом концентраций и продолжающаяся до выравнивания состава, и термодиффузия, т. е. относительное движение компонентов вследствие температурных разностей внутри системы.

Вызванное градиентом температуры перераспределение компонентов, в свою очередь, приводит к возникновению градиента концентраций и появлению обычной концентрационной диффузии. В связи с этим разделительный эффект термической диффузии может быть уравновешен перемешивающим эффектом обычной концентрационной диффузии. Однако в случае, когда термодиффузионный эффект активнее эффекта концентрационной диффузии, происходит термодиффузионное разделение смеси. Термодиффузионный эффект применяется в технике, в частности в нефтехимической промышленности для фракционного разделения нефтепродуктов, и в других отраслях промышленности для разделения молекулярных растворов, красителей и т. д.

Кроме собственно диффузионного эффекта, градиент температуры вызывает также ряд других явлений перераспределения вещества, таких как конвективный тепломассообмен и пристеночное скольжение. Эффект пристеночного скольжения [3] проявляется при тепломассопереносе в капиллярно-пористых средах: в результате соударения частиц со стенками капилляра и реакции последних на удар возникают пристеночные противотоки вещества, во многом сходные по результатам с термодиффузионным перераспределением смеси.

В работах Г. Л. Поспелова, Ф. К. Шипулина и др. [5, 7] отмечалось, что термодиффузионные эффекты и эффекты пристеночного скольжения играют, вероятно, значительную роль в геологических термоградиентных условиях, вызывая перераспределение вещества, в частности, при развитии рудообразующих процессов и процессов контактового метаморфизма. Однако в экспериментальном отношении это явление изучено еще недостаточно.

Молекулярная теория термодиффузии очень сложна не только для жидкостей, но даже и для газов, тем более для многокомпонентных смесей.

Поэтому при разработке теории обращаются к методам термодинамики необратимых процессов [1].

Теоретическими и экспериментальными исследованиями [1, 3, 4] выявлены следующие важные особенности термодиффузионных эффектов (и эффектов пристеночного скольжения).

1. Молекулы более тяжелого газа обычно диффундируют в направлении потока тепла, а легкого газа — против такого потока.

2. Если молекулы имеют равные массы, но разные диаметры, в более холодной области концентрируются более крупные молекулы, а к области нагрева диффундируют более мелкие молекулы.

3. Когда разность масс мала, влияние молекулярных полей становится доминирующим. Если более тяжелые молекулы имеют меньшие размеры, они диффундируют против потока тепла.

4. В водно-солевых растворах термическая диффузия, «если она вообще происходит» [1, стр. 152], ведет к тому, что растворенное вещество концентрируется в более холодной области. При этом величина разделения тем больше, чем больше начальная концентрация и термический градиент. В некоторых растворах (в частности, содержащих литий, аммониевые соли и др.), термодиффузионный эффект не наблюдается.

5. По аналогии с газовой смесью плотность потока растворенного вещества или растворителя может быть выражена как сумма двух компонентов, связанных с действием градиентов концентрации и температуры.

Из приведенных сведений видно, что явления термодиффузии исследованы в основном по отношению к газовым смесям и отчасти к истинным растворам. Перераспределение компонентов происходит в этом случае в виде молекул и ионов.

Г. Л. Поспеловым было высказано предположение, что термодиффузионное перераспределение вещества может быть не только на молекулярном уровне, но и на макроуровне, на котором массоперенос имеет не молекулярный, а молярный характер. Это относится к таким частицам, как агрегации молекул, микрокапли и микропузырьки газа в эмульсиях, микрочастицы в суспензиях и т. д. Одним из доводов в пользу этого является, в частности, то, что перераспределение вещества в тонких суспензиях в известной мере подчиняется законам концентрационной диффузии.

Для геологических условий подобный случай очень важен, так как эмульсии и суспензии здесь широко распространены, в частности, в рудообразующих и нефтеобразующих флюидах. Для проверки этого предположения была составлена программа, по которой в лаборатории экспериментального рудообразования Института геологии и геофизики СО АН СССР нами проделана серия опытов, часть их описана в данной статье.

В качестве материала для экспериментов использовались бинарные смеси из воды и нефти, воды и керосина, воды и масел и т. д. Опыты проводились в глине, песке и гипсе. Кроме того, проделана серия опытов из эмульсии мыла и нефти в воде. Результаты фиксировались как визуально, так и методами количественного и полуколичественного битумного анализа.

В истинном водно-нефтяном растворе молекулы нефти более тяжелые по сравнению с молекулами воды. Поэтому при наличии градиента температуры нефтяные молекулы должны двигаться при молекулярной термодиффузии в направлении падения температуры. Однако в случае водно-нефтяной эмульсии капельки нефти более легкие, чем капельки воды, и должны собираться в более нагретой области, так как экспериментально установлено, что тяжелые компоненты движутся от горячего участка к холодному, а легкие — в обратном направлении.

ТЕРМОДИФФУЗИОННОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА ПРИ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ

Данная серия опытов была проведена для того, чтобы по возможности исключить гравитационные эффекты.

О п ы т 1. Стеклянная трубка длиной 300 *мм* с внутренним диаметром 25 *мм* заливалась гипсом. После просушки половина трубки пропитывалась вакуумным маслом, другая половина — водой до насыщения. Концы трубки заливались мастикой. При встрече фронтов пропитывания гипса маслом и водой последняя начинала оттеснять масло до установления определенной стабильной, резко выраженной границы. Через семь суток признаков масла в половине, пропитанной водой, не было обнаружено. В таком же препарате с помощью горячей и холодной воды создавался плавный градиент температуры с крайними значениями (+8°С и +70°С). Нагревался участок препарата, пропитанный водой, а охлаждался участок с маслом. По истечении семи суток некоторое количество масла распространилось на участок гипса, пропитанный водой, окрасив его в светло-коричневый цвет, т. е. масло переместилось от холодного конца препарата к горячему, по-видимому, путем пленочно-микрокапельной его миграции. Однако выравнивания концентраций при этом не произошло, хотя граница между областями пропитки маслом и водой (которая вначале после встречи фронтов пропитки несколько сместилась в сторону масла) приняла расплывчатый характер.

О п ы т 2. В стеклянную пробирку длиной 250 *мм* и диаметром 20 *мм* набивался кварцевый песок (класса 0,25—0,00 *мм*), пропитанный водонефтяной эмульсией с отношением воды и нефти (марковской) 1 : 1. Процент нефти на сухой прокаленный песок составил 1,17%, т. е. насыщение песка жидкостью было незначительным. Равномерность распределения компонентов достигалась длительным перемешиванием. Эмульсия приготовлялась с помощью ультразвукового генератора. После заполнения устье пробирки закрывалось стеклянной пробкой и заливалось эпоксидной смолой.

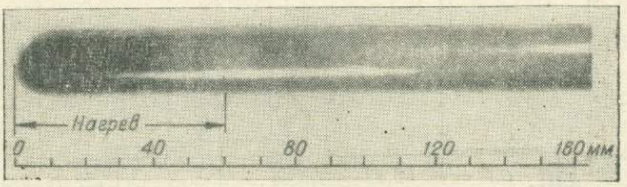


Рис. 1. Опыт 2. Скопление нефти в участке нагрева.

Делались два одинаковых препарата, которые закреплялись в горизонтальном положении. На запаянный конец одного из них наматывалась вразбежку нихромовая спираль (∅ 0,125 *мм*) с максимальной плотностью витков на конце пробирки. Общая длина нагреваемого участка составляла 60 *мм*. Максимальный нагрев достигал 65°С. Опыт продолжался в течение 70 *час*. Результаты эксперимента показаны на рис. 1 и 2.

Визуально отчетливо наблюдалось значительное потемнение песка в участке нагрева за счет скопления здесь нефти, что видно на фотоснимке (см. рис. 1). Распределение органических веществ в горизонтальной колонке, как видно из графика на рис. 2, где приведены данные битумного анализа проб, неравномерное, а именно: максимум их содержания (1,70%)

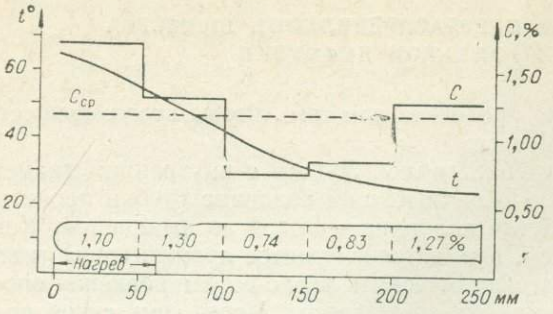


Рис. 2. Опыт 2. График распределения температур и концентраций органических веществ в песке по длине горизонтальной колонки.

t — кривая температуры; $C_{ср}$ — исходное содержание нефти; *C* — распределение содержаний нефти в конце эксперимента по пробам.

приходится на нагреваемый участок (65—55°С). В средней части трубки в интервале температур 40—30° содержание органики минимальное (0,74%), у холодного конца препарата оно вновь повышается (1,27%).

Приведенные здесь и дальше величины содержаний представляют собой процентное отношение веса хлороформенного экстракта к весу прокаленного остатка проб, что довольно точно соответствует содержанию органических компонентов в навеске. Следует отметить, что 3,4% битумов, собравшихся в наиболее нагретом участке, составляют асфальтены, тогда как в остальных пробах обнаружены лишь их следы. В контрольном препарате никаких изменений не произошло.

Опыт 3. Крестообразный стеклянный сосуд с двумя запаянными концами заполнялся кварцевым песком класса 0,25—0,00 *мм*, перенасыщенным эмульсией керосина в воде. Состав смеси: 285—260 *г* сухого кварцевого пе-

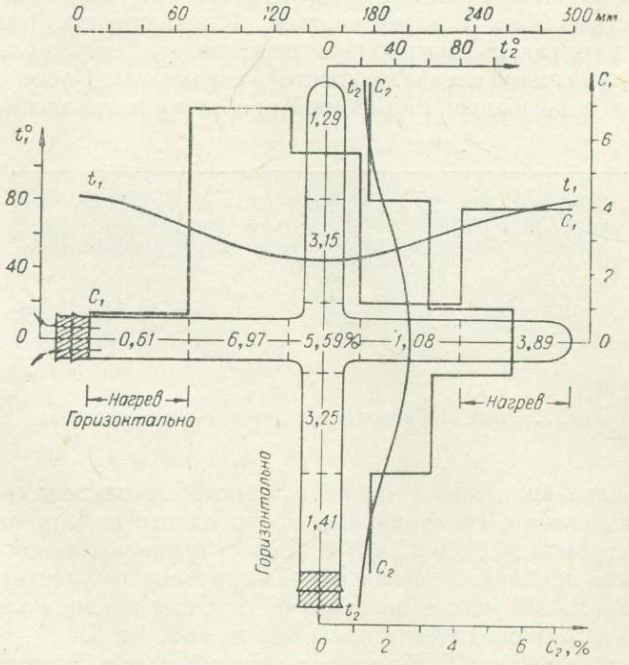


Рис. 3. Опыт 3. График распределения температур и концентраций керосина в крестообразном горизонтально расположенном препарате.

t_1 и t_2 — кривые температур; C_1 и C_2 — распределение содержаний керосина по пробам в конце эксперимента.

ска класса 0,25—0,00 *мм*, 30 *мл* керосина и 90 *мл* воды (фракция марковской нефти при 200—250°). Исходное содержание керосина — 8,40% на сухой прокаленный песок. Равномерность концентраций обеспечивалась длительным перемешиванием.

На оба конца одной из поперечин крестовины наматывалась вразбежку нихромовая спираль с максимальной плотностью витков на конце трубки, где нагрев достигал +85°. В середине креста устанавливалась температура +45°. Концы другой поперечины креста имели температуру +22°С. Таким образом, в обоих перпендикулярных друг другу направлениях были созданы два градиента температуры: от краев к середине и от середины к краям. Крестообразный препарат закреплялся горизонтально, причем незапаянные концы крестовины были перекрыты так, чтобы при достижении максимальных температуры и давления избыток жидких и газовых фаз мог мигрировать за пределы препарата. Продолжительность опыта — 54 *час*, результат его приведен на рис. 3.

Общее распределение керосина в препарате достаточно характерно: в нагретом негерметичном участке крестовины наблюдалось резкое падение содержания керосина, а в нагретом запаянном конце трубки произошло повышение содержания керосина относительно соседнего, более холодного участка, где, как и в опыте 2, установился местный минимум содержания. В поперечном направлении относительно нагретым участком оказалась средняя часть (центр крестовины), в которой наблюдалось ясно выраженное снижение содержания керосина к холодным участкам. В контрольном препарате, не подвергавшемся нагреву, изменений не произошло.

Таким образом, и в данном случае распределение концентраций показывает относительное повышение содержания легких компонентов в зоне нагрева.

ТЕРМОДИФФУЗИОННОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА ПРИ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ

Опыт ставился с целью определения относительного влияния гравитационного разделения смеси и термодиффузионного эффекта, направленного против сил гравитации.

Восемь пробирок длиной 250 *мм* и диаметром 20 *мм* были наполнены кварцевым песком класса 0,25—0,00 *мм*, равномерно пропитанным с различной степенью насыщения водно-нефтяными эмульсиями (четыре пробирки опытных и четыре контрольных).

О п ы т 4. Конструкция препаратов такая же, как и в опыте 2, но пробирки закреплялись вертикально, книзу запаянным концом, который и нагревался нихромовой спиралью. В опыте 4а с соотношением воды и марковской нефти 1 : 1 песок был насыщен эмульсией до полужидкой консистенции (средний процент нефти на сухой прокаленный песок 15,91). В течение 30 *час* поддерживался плавный градиент температуры с крайними значениями +85° и +39°, после чего препарат был разделен на пять равных по длине проб, в которых установилось следующее содержание органических веществ от нагретого конца к холодному: 1,96; 4,38; 11,21; 17,34; 44,67%.

Как видно из приведенных данных, при пересыщении песка жидкими компонентами термодиффузионные эффекты перераспределения нефти не наблюдаются. Проявляется отчетливое гравитационное перераспределение нефти, содержание которой резко увеличивается (как и в контрольном препарате, не подвергавшемся нагреванию) в верхнем холодном конце.

Вместе с тем в этом опыте, как и во всех других экспериментах с марковской нефтью (в вертикальных и горизонтальных цилиндрических препаратах), при максимальной температуре свыше +70° в зоне наибольшего нагрева формируется темное кольцо асфальтенов шириной 14—16 *мм*, которое при охлаждении препарата рассасывается. При нагревании до температуры свыше +80 это кольцеобразное скопление асфальтенов образует за счет необратимых химических реакций прочно цементирующую песок массу, с большим трудом извлекаемую из препарата (рис. 4).

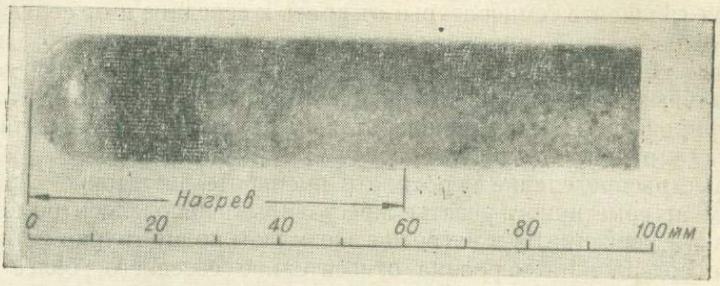


Рис. 4. Опыт 4а. Скопление асфальтенов в участке нагрева до 85°С.

В опытах 4б, 4в, 4г для приготовления эмульсии были взяты бензиновая и керосиновая фракции марковской нефти и масляная фракция новомихайловской нефти. На графике распределения температуры по длине препарата (рис. 5) показано, что в точке максимального нагрева устанавливалась температура +85°, а к верхнему концу она снижалась до +28°. По истечении 20 *час* препараты были разделены на четыре равные по длине пробы каждый.

Как видно из таблицы и рис. 5, во всех трех случаях проявляется следующая закономерность: в местах максимального нагрева (+85—65°) от-

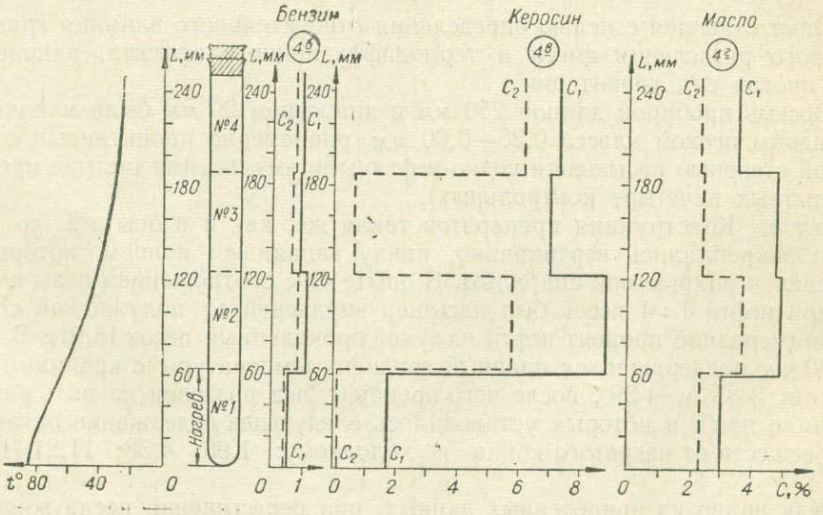


Рис. 5. Опыты 4а, 4б и 4в. График распределения температур и концентраций нефтяных фракций по длине вертикальной колонки.

C_1 — процентное содержание органических веществ на сухой прокаленный песок;
C_2 — процентное содержание органики на анализируемую навеску (песок + вода + нефтяная фракция).

носительное содержание органики снижается и является самым низким в колонке, но в прилегающей области с температурами +65—43° происходит повышение содержания органических веществ до максимального для каждой колонки. В третьем интервале (+41—31°) содержание органики вновь снижается, но является более высоким, чем исходное содержание, и значительно более высоким, чем внизу, в области максимального нагрева. В четвертом, относительно холодном интервале (+31—27°), в двух случаях из трех (в опытах 4б и 4в) содержание органических компонентов вновь поднимается до величин, близких к максимальным.

Таким образом, при высоком нагреве происходит отгон легких фракций нефтей кверху и их накопление в области среднего прогрева. Очевидно, зона прогрева в +50—60° является наиболее благоприятной для относительного накопления в ней битумного материала. Так как продолжительность опытов была достаточно велика (более 20 *час* каждый) и нагрев колонки внизу ориентированного вертикально препарата приводил к конвективному перемешиванию компонентов, то появление отмеченного выше максимума при относительно малом насыщении песка эмульсией (сравнительно с опытом 4а) свидетельствует о значительной величине термоэффекта.

№ опыта	Продолжительность опыта, *час*	Фракция нефти	Среднее содержание $\frac{C_1}{C_2}$, %	Распределение содержаний органических веществ $\frac{C_1}{C_2}$ по температурным интервалам			
				+85—65°C	+65—43°C	+43—31°C	+31—27°C
4б	20,2	Бензиновая фракция марковской нефти (+ 150 — 200°C)	$\frac{0,87}{0,68}$	$\frac{0,53}{0,41}$	$\frac{1,15}{0,88}$	$\frac{0,91}{0,68}$	$\frac{0,92}{0,75}$
4в	20,5	Керосиновая фракция марковской нефти (+ 200 — 250°C)	$\frac{6,21}{3,18}$	$\frac{1,78}{0,15}$	$\frac{8,75}{5,74}$	$\frac{7,00}{0,66}$	$\frac{7,29}{6,10}$
4г	20,8	Масляная фракция новомихайловской нефти (+ 400 — 450°C)	$\frac{4,12}{2,73}$	$\frac{3,14}{2,42}$	$\frac{4,93}{3,71}$	$\frac{4,85}{2,44}$	$\frac{3,59}{2,34}$

Процентное содержание органических веществ: C_1 — на сухой прокаленный песок, C_2 — на анализируемую навеску (песок+вода+нефтяная фракция).

Следует отметить, что при опытах с горизонтальной диффузией в глиняных и гипсовых цилиндрических препаратах (диаметром 30 *мм*), т. е. в тонкопористой среде в области максимального прогрева в +70—85°C наблюдалось осветление колонки, однако после извлечения препарата из стеклянной трубки выяснилось, что осветлены только внешние части глиняной или гипсовой колонки, тогда как внутренняя ее часть ($^2/_3$ радиуса) была более темной, насыщенной нефтью. Внутри колонки образуется как бы стержень из насыщенного нефтью материала, причем нефть здесь концентрируется в большем количестве, чем в более холодных интервалах препарата. Эти опыты показывают, что в сильно нагретых участках происходят процессы, ведущие к выносу нефти в менее нагретую середину, где выдерживаются температуры, являющиеся оптимальными для концентрации нефти (близкие к +50°).

ТЕРМОДИФФУЗИОННОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА ПРИ ВЕРТИКАЛЬНОЙ И ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ МИГРАЦИЯХ

О п ы т 5 проводился в крестообразном препарате конструкции, описанной в опыте 3. Препарат заполнялся смесью следующего состава: сухой прокаленный кварцевый песок — 289,88 *г* (50% песка класса 0,25—0,00 *мм* и 50% песка класса 0,50—0,25 *мм*), керосин (фракция марковской нефти при +200—250°) — 30 *мл*, вода — 46 *мл*. Исходное содержание керосина — 8,47% на сухой прокаленный песок. Препарат не насыщен полностью жидкими компонентами, утрамбовка плотная. Поперечина с нагреваемыми концами была ориентирована горизонтально, а ненагреваемая трубка — вертикально, причем незапаянные концы крестовины были перекрыты так, чтобы при больших температуре и давлении избыток жидких и газовых фаз мог мигрировать за пределы препарата. Продолжительность опыта — 55 *час*. Результаты приведены на рис. 6.

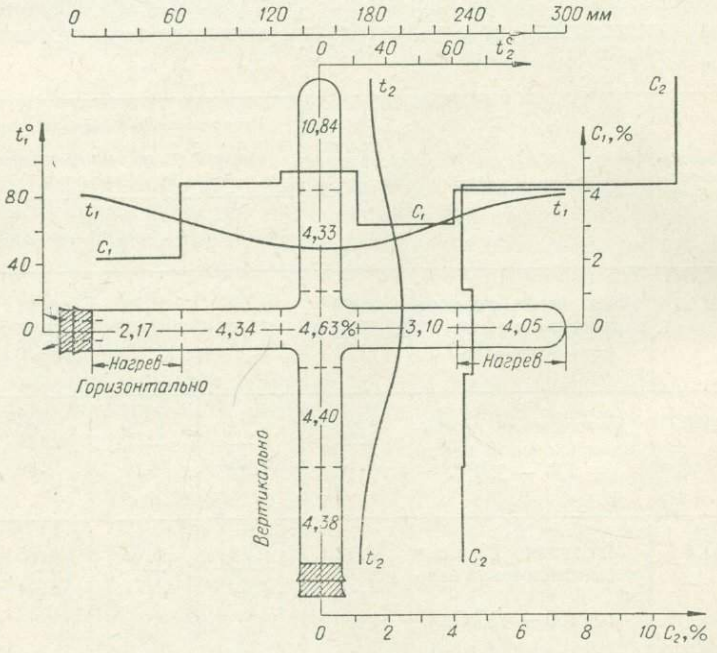


Рис. 6. Опыт 5. График распределения температур и концентраций керосина в крестообразном вертикально расположенном препарате.

t_1 и t_2 — кривые температур; C_1 и C_2 — распределение содержаний керосина по пробам в конце эксперимента.

Как видно из рис. 6, в горизонтальной трубке с нагреваемыми концами характер распределения органических компонентов аналогичен тому, который получился в опыте 3, т. е. некоторая концентрация керосина в запаянном нагретом конце и местный минимум в соседнем участке.

В вертикальной части препарата, несмотря на местное повышение концентрации керосина в прогреваемой середине, распределение легких фракций подчиняется гравитационному закону. Это происходит в результате достаточно высокой насыщенности препарата жидкой фазой и большей, нежели в опытах 4б, 4в и 4г, пористости среды. Максимальное для всего препарата накопление керосина происходит в самой верхней части крестовины.

Опыт 6 проводился в сосуде, изображенном на рис. 7. Это горизонтально установленная стеклянная трубка с загнутыми кверху открытыми концами. Средняя часть ее, изогнутая в виде антиклинали с пробоотборником наверху, нагревалась с помощью нихромовой спирали, навернутой вразбежку так, чтобы создавался градиент температуры с максимумом на вершине антиклинали. Трубка заполнялась коллоидным раствором натриевого мыла (1,00%) и нефти (0,2%) в воде. Вода в данном случае играла роль среды разделения, а разделяемыми компонентами были мыло и нефть. Обычно растворимость нефти в дистиллированной воде невелика и составляет 0,001—0,003% по весу. Однако растворимость жидких углеводородов возрастает с повышением давления и температуры, а также в присутствии органических веществ, уменьшающих поверхностное натяжение на границе раздела фаз. К числу таких веществ относятся высшие карбоновые кислоты, спирты, амины, эфиры и т. д. [2].

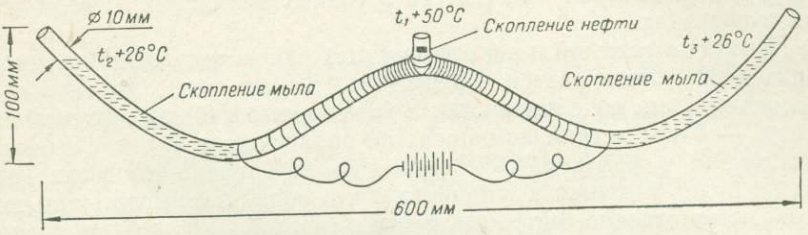


Рис. 7. Опыт 6. Термодиффузионное разделение мыльной и нефтяной эмульсий.

Натриевое мыло в качестве второго компонента было нами выбрано потому, что оно является смесью солей высших жирных кислот, увеличивающих в десятки и сотни раз коллоидную растворимость жидких углеводородов в воде [2]. Добавки такого рода образуют коллоидные растворы, где, кроме обычного растворения, происходит еще и растворение в мицеллах. При этом мицеллярная растворимость является преобладающей.

В нагретый до +40° мыльный коллоидный раствор добавлялось 0,2% по весу марковской нефти. Эта смесь встряхивалась в течение 2 *час* на специальном столике и затем выдерживалась при температуре +50° в сушильном шкафу в течение 15 *час*. Остывший до комнатной температуры и отобранный на делительной воронке раствор и явился той рабочей смесью двух компонентов, в которой нефть (благодаря указанному охлаждению и, следовательно, снижению истинной и мицеллярной растворимости) находилась преимущественно в фазово-обособленном состоянии — в виде высокодисперсной эмульсии.

Указанная смесь заливалась в трубку до устья среднего отборника. Нихромовый нагреватель обеспечивал плавный градиент температуры с крайними значениями +50° и +26°. Продолжительность опыта 7 суток. В контрольном препарате за это время изменений в распределении концентраций не произошло. Лишь во всех трех отборниках на открытой поверхности раствора образовались тонкие пленки свободной нефти.

В препарате же, который подвергался нагреванию, произошло следующее перераспределение концентраций мыла и нефти: частицы мыла мигрировали к холодным концам трубки за пределы нагреваемого участка, где образовали скопления мыльного коагулята. Нагреваемый средний участок стал прозрачным, свободным от мыла; вместе с тем в центральном пробоотборнике образовалось видимое скопление нефти.

Препарат был разделен на три пробы, анализ которых показал, что в средней части произошло значительное повышение содержания нефти от-

носительно первоначального (0,44% против 0,20), тогда как в холодных периферийных частях трубки содержание нефти упало до 0,08%. Свободной нефти даже в виде пленки (как и в контрольном препарате) здесь не наблюдалось. Таким образом, в этом опыте отчетливо проявилось относительное увеличение концентрации в нагретой области более легкого компонента (нефти) и относительное увеличение более тяжелого компонента (мыла) в холодной области.

Из опытов, описанных выше, можно сделать следующие выводы:

1. Подтверждается предположение, что на эмульсии, в общем, распространяются закономерности термодиффузионного разделения смесей. Как и в случае молекулярной диффузии, термодиффузия в виде движения агрегаций молекул осуществляется также путем миграции тяжелых мелких частиц по направлению градиента температуры и легких мелких частиц против градиента температуры (т. е. к области нагревания). Таким образом, кроме молекулярной термодиффузии, можно выделить молярную термодиффузию, которая имеет место в тонких эмульсиях и, возможно, в тонких суспензиях.

2. Понятие о тяжелой и легкой частицах для молекулярной и молярной термодиффузии имеет разное содержание. В частности, молекулы нефти более тяжелые, чем молекулы воды. В то же время в водно-нефтяной эмульсии нефть — более легкий компонент по сравнению с водой. Поэтому при термодиффузии в молекулярной форме нефть в водно-нефтяных газах и растворах будет тяжелым компонентом, а в водно-нефтяных эмульсиях — легким. Соответственно миграция нефти в газовой и жидкой эмульсионной фазах относительно градиента температуры диаметрально противоположна.

3. Поскольку термоградиентное перераспределение нефтей связано не только с термодиффузией, но также и с конвективными процессами, проявление термодиффузионного эффекта зависит от ряда причин. В частности, при высокой нефтеводонасыщенности и большой пористости песков термодиффузионный эффект практически не возникает.

Миграция нефти осуществляется путем конвективного движения от горячего участка к холодному в условиях гравитационной дифференциации. Наиболее четко термодиффузионные эффекты проявляются при малых содержаниях нефти.

4. Для того чтобы термодиффузионный эффект возник, наличие готовой эмульсии не обязательно. Опыт со встречным пропитыванием гипса маслом и водой (опыт 1) показывает, что при наложении термоградиентного поля в мелкопористой среде в данном случае произошло, вероятно, пленочное (микроструйное) перераспределение вещества, в ходе которого образовались естественные эмульсии. Последние способны к термодиффузионному перераспределению. Таким образом, термоградиентное поле в капиллярно-пористой среде может разрушить резкую фазовую границу между несмешивающимися жидкостями (масло—вода), пропитывающими пористое тело, и явиться фактором, ведущим к образованию эмульсии.

5. На проявлении термодиффузионных эффектов сказывается также и величина температуры. Для каждой бинарной смеси существует, по-видимому, своя оптимальная температура, в частности, для водно-нефтяной смеси максимальная концентрация нефти происходит при +50—60°. При температурах более низких (+40—30°) происходит относительное понижение содержания нефти, если рядом имеются более высокие температуры. Здесь образуется минимум содержания за счет перераспределения нефти в соседнюю, более нагретую область. Температуры выше +70—80° в общем случае не являются благоприятными для накопления нефти. Наоборот, из подобных зон высокого нагрева нефть удаляется, перемещаясь не только

в соседнюю область оптимальных для концентрации нефти температур, но и дальше.

6. В области нагрева около +85° происходят химические преобразования нефти, что сопровождается появлением зоны асфальтенов. Последние образуют весьма прочную цементирующую массу. Это не мешает, однако, основной части жидкой нефти уходить из этой зоны сильного прогрева через среднюю менее прогретую и несцементированную часть, где асфальтенов меньше.

7. Несмотря на то, что опыты произведены только на водно-нефтяных смесях, можно предположить, что аналогичные закономерности будут иметь место также в рудных коллоидах и в рудных эмульсиях, в частности в силикатно-металлических расплавах.

В заключение автор приносит благодарность Л. Е. Козловой за проведение части анализов и консультации при определительской работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грю К. Э., Иббс Т. Л. Термическая диффузия в газах. М., Гостеоретиздат, 1956.
2. Двали М. Ф. Нефтематеринские свиты и принципы их диагностики. Гостоптехиздат, 1963.
3. Лыков А. В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. Гостехиздат, 1954.
4. Лыков А. В., Михайлов Ю. А. Теория тепло- и массопереноса. М., Госэнергоиздат, 1963.
5. Поспелов Г. Л. Строение и развитие фильтрующихся гидротермальных рудообразующих систем. «Геол. и геофиз», 1963, № 11, 12.
6. Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Под редакцией В. А. Успенского, И. Ф. Родионовой и др. М., «Недра», 1966.
7. Шипулин Ф. К. К теории процесса контактового метаморфизма. «Геол. рудн. месторожд.», 1960, № 3.

УДК 550.89

А. И. ВАСИЛЬЕВА

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ РИТМИЧЕСКИХ ТЕКСТУР

(экспериментальные данные)

Ритмические текстуры руд и некоторых других образований имеют большое распространение в природе, и сведения о них беспрестанно умножаются. Однако представление о физической сущности ритмообразования при формировании руд и околорудных пород в основном опираются на анализ колец Лизеганга и на механизмы, предложенные в связи с этим анализом. В последнее время появились экспериментальные и теоретические исследования, в которых ритмические отложения осадков рассматриваются как один из частных случаев осадочных хроматограмм [3,14,15]. Важнейшей особенностью процессов ритмообразования, согласно этим исследованиям, является то, что ритмические формы отложения могут развиваться не сразу, а в результате серии перестроек и перераспределений зон осадков, сложных взаимоотношений скорости диффузии ионов солеобразующих растворов, их концентраций, температуры и времени течения процессов. Следовательно, ритмообразование рассматривается как определенная стадия в сложном развитии динамических систем.

Факты текстурно-структурных перестроек ритмических образований в природных объектах известны для руд многих месторождений. Наиболее интересны в этом отношении монокристаллические сталактиты галенита из месторождения Райбл (Италия) и широко распространенные радиально-лучистые структуры, образовавшиеся при перекристаллизации оолитов. Рассматривая подобные случаи, Л. М. Лебедев отметил, что «... при изучении сферических почковидных и так называемых колломорфных агрегатов наиболее остро встает вопрос о соотношениях формы и структуры в этих агрегатах. Несмотря на то, что структуры во многих случаях являются определяющим критерием генезиса, не следует забывать, что именно структуры агрегатов являются наиболее подвижным, подверженным изменению, элементом» [6].

В настоящей статье излагаются результаты некоторых экспериментов, раскрывающих важные детали динамики ритмообразования. Работа проводилась с целью изучения ритмически-полосчатых текстур и структур руд и их генетических и парагенетических связей с другими типами текстур и структур руд.

1. СТАДИЙНОСТЬ РАЗВИТИЯ РИТМИЧЕСКИ-ПОЛОСЧАТЫХ ТЕКСТУР

Первая серия опытов имела целью изучение деталей процессов развития ритмически-полосчатых текстур. Для этого использовались молекулярные растворы $AgNO_3$ и $K_2Cr_2O_7$. В качестве равномерно пористой инертной среды, в которую вносился реагент-осадитель, применялась желатина. Эксперименты проводились в открытом двухкамерном сосуде, разделенном пачкой фильтровальной бумаги. В большую камеру помещался наполнитель — 5% желатина с $pH = 5{,}2$, насыщенная 0,25% раствором $K_2Cr_2O_7$ с $pH = 5$, в меньшую — вводился раствор 15% $AgNO_3$ с $pH = 3{,}7$. В результате химической реакции, в течение суток формировались четкие ритмы типа колец Лизеганга. При рассмотрении полученных форм с точки зрения систематики их можно отнести к типично полосчатым текстурам, которые макроскопически представляют собою чередование полос разного цвета, в данном случае — темно-бурого (почти черного) с желтовато-коричневыми. Границы между отдельными полосками четкие, но неровные. На первых этапах образования их мощность колеблется незначительно, в среднем не превышая 0,5 *мм*, затем постепенно увеличивается, достигая 10 *мм*. Микроскопическое изучение полос (в дальнейшем их будем называть макроритмами) в специально приготовленных тонких пластинках в проходящем и отраженном свете помогло нам расшифровать микротекстуру и структуру отдельных макроритмов. Было установлено, что темно-бурые макроритмы представляют собой сильнообогащенные новообразованиями участки носителя. Внутренняя структура таких полос равномерно зернистая, что обусловливается участием в ее сложении мелких, но одинаковых по величине кристалликов $Ag_2Cr_2O_7$. Особый интерес, на наш взгляд, вызывают макроритмы более светлого цвета. В предыдущих работах [19] они трактовались как участки желатины, лишенные какого-либо количества осадка, и рассматривались как промежутки между макронаслоениями. Наши исследования показали, что упомянутые выше макроритмы — образования сложные. Они состоят из двух-трех микроритмов, обогащенных труднорастворимой солью, и промежуточных прослоев желатины с редкой вкрапленностью единичных кристалликов двухромовокислого серебра, причем ширина обогащенных микроритмов значительно меньше ширины слабообогащенных. Говоря о их структуре, необходимо подчеркнуть ее идентичность со структурой макроритмов. Такое сложное строение наблюдалось иногда и у темно-бурых макроритмов, но расстояния между обогащенными микроритмами здесь значительно меньше, чем у светлоокрашенных. Вероятно, разница в насыщенности микроритмов, а также величина расстояний между ними и обусловливают различия в интенсивности окраски полос.

В ходе экспериментов было установлено, что процесс формирования ритмической полосчатости проходит в две стадии: сначала развивается зона отложений передовой диффузионной волны KNO_3, а затем в ней закладываются ритмы $Ag_2Cr_3O_7$.

1. Стадия передовой диффузионной волны. Процесс начинается со сравнительно быстрого развития широкой зоны белого цвета, состоящей из тонких кристалликов KNO_3. Способность азотнокислого калия к выделению в первую очередь в процессе ритмообразования может быть объяснена более быстрым достижением ионов K^+ и NO_3^- динамического равновесия, что связано со значительно высокой скоростью диффузии ионов NO_3^- по отношению к скорости диффузии ионов Ag^+ [4]. Передовая диффузионная волна располагается во фронтальной части формирующейся ритмической системы и всегда имеет микроритмическое строение. Микроритмы одинаковой величины (до 1 *мм* в поперечнике) располагаются

грубо параллельно друг к другу и характеризуются микрозернистым строением.

2. Стадия заложения ритмов двухромовокислого серебра. Через 15—30 *мин* после образования передовой зоны легкорастворимых осадков во фронтальной ее части начинают формироваться кристаллики $Ag_2Cr_2O_7$. Они появляются после достижения солеобразующими ионами величины произведения растворимости и отлагаются в виде микроритмов, которые, однако, не повторяют ритмы передовой волны, а располагаются к ним по касательной. Тем не менее микроритмы KNO_3 и $Ag_2Cr_2O_7$ не пересекают друг друга и решетчатых структур не образуют. Это объясняется тем, что одновременно с отложением труднорастворимой соли $Ag_2Cr_2O_7$ происходит растворение и вынос KNO_3 из данной зоны.

При достаточной концентрации рабочего раствора промежутки между микроритмами $Ag_2Cr_2O_7$ заполняются осадками той же соли, при этом данный процесс развивается тоже ритмически с образованием макроритмов. В первую очередь уплотняются участки, расположенные ближе к рабочему раствору, затем начинают формироваться более удаленные участки макроритмов. Каждый макроритм состоит из 2—4 микроритмов. Подобная микрополосчатость возникает следующим образом. Сначала около первого макроритма происходит дополнительное выделение кристалликов $Ag_2Cr_2O_7$ с образованием довольно плотной зоны осадков, которые в дальнейшем рассасываются, что сопровождается образованием нескольких микроритмов, т. е. последние возникают в результате локального перераспределения осадков на месте.

При ритмообразовании двухромовокислого серебра нами была подмечена зональность образующейся ритмичной пачки. За 6 месяцев нам удалось получить только три зоны, четко отличающиеся друг от друга по разным показателям.

Зона I наиболее ранняя по времени образования и располагается в непосредственном контакте с резервуаром рабочего раствора. Ее мощность в разных опытах непостоянна и колеблется от 4 до 65 *мм*. Имеет резко выраженное микроритмическое строение и состоит из микроритмов, ширина и расстояние между которыми приблизительно одинаковые и не превышают 0,5 *мм*. Переход зоны I в зону II постепенный и всегда выражается в увеличении мощности микроритмов и промежутков между ними.

Зона II наиболее мощная. В отдельных препаратах ее ширина достигает 450 *мм*. Состоит из макроритмов $Ag_2Cr_2O_7$. Каждый из них имеет в поперечнике ширину от 1 до 8 *мм*, причем эта ширина систематически увеличивается по направлению диффузии солеобразующих ионов. В свою очередь каждый макроритм состоит из 2—4 микроритмов, характеризуясь, таким образом, микроритмичным строением.

Зона III является наименее четкой и не всегда проявляется в процессе ритмообразования. Ее можно наблюдать при экспериментах в заключительном этапе этого процесса, то есть через 5 суток. При этом, если концентрация рабочего раствора ниже 8%, то зона III не образуется, а если выше, то образуется, причем тем резче, чем больше концентрация $AgNO_3$. Как и зона II, зона III состоит из макроритмов, однако мощность последних более значительная, иногда достигает 10 *мм*. Характерно, что микроритмика внутри этих макроритмов уже не возникает, а каждая из таких зон имеет равномерно вкрапленное строение.

Подобный эксперимент был проведен в гетерогенной среде (кварц-полевошпатовый песок, фракция 1 *мм*), пропитанной 3%-ным раствором желатины, насыщенной двухромовокислым калием с $C_2 = 25\%$. Желатина в данном случае применялась для создания определенной вязкости, которая способствовала сохранению первичных текстур и структур новообразо-

ваний. Исследования показали, что в грубопористых системах отложившаяся соль $Ag_2Cr_2O_7$ ритмики не дает. Кристаллы выпавшей соли скапливаются в межзерновых пространствах песка в виде неправильных обособлений различной величины. Но стоит только пропитать песок раствором желатины, как начинают четко проявляться ритмообразование и стадийное развитие ритмов. Все ритмы, формирующиеся при этом в желатине, имеют одно и то же направление, параллельное границе камеры с рабочим раствором.

II. ОБРАЗОВАНИЕ ГРУБОПОЛОСЧАТЫХ ТЕКСТУР ТИПА БУРУНДУЧНЫХ

Среди многих полиметаллических, часто магнетитовых и др. месторождений встречаются груборитмические текстуры, которые известны в литературе как бурундучные. О происхождении их высказывались различные суждения. Так, В. Линдгрен [9] полагает, что в метасоматических рудах месторождения Тинтик они возникли при ритмическом отложении гидротермальными растворами сульфидов в геле кремнезема. О. П. Полякова [13] ритмические формы считает унаследованными, образующимися при метасоматозе сланцеватых и трещиноватых известняков, а также доломитов с симметричнополосчатой текстурой. Е. А. Радкевич [16], Ф. П. Чухров [18] и Л. Н. Овчинников [12] на основании большого фактического материала пришли к выводу об образовании ритмически-полосчатых текстур путем диффузии истинных растворов в гелевых и негелевых средах. В работах Г. Л. Поспелова и П. И. Каушанской [14,15] образование текстур типа бурундучных связано с ритмообразованием при развитии осадочных хроматограмм. Текстуры такого типа были получены ими как в рыхлых носителях — песках, так и в твердых горных породах — песчаниках и др.

Выше уже отмечалось, что в негелевых средах в начальные стадии развития хроматографических зон такой четкой и тонкой ритмики, как в гелевых, не бывает [14, 15]. Такие текстуры в песках возникают как вторичные явления через значительный промежуток времени.

Нами проведены эксперименты по образованию груборитмических текстур магнетитовых отложений в песках. При встречной диффузии ионов солеобразующих растворов NaOH и $Fe(OH)_2 + Fe(OH)_3$ (последние брались в соотношении 1 : 2) в песке первоначально возникает широкая (4—6 *мм*) полоска $Fe(OH)_2$, по границе которой со стороны рабочей камеры с хлоридами появляется жилка 1—1,5 *мм* магнетита. В дальнейшем, параллельно магнетитовой зоне, образуется еще несколько таких же зон, и текстура в целом приобретает облик, морфологически схожий с бурундучной.

К особой форме развития вторичных ритмических явлений относится возникновение анестемоз, т. е. своего рода развилкований ритмических зон, с некоторым утолщением ритмов в местах развилкования. Иногда формируется только одна часть «вилки» с ее незначительным смещением. Такие анестемозы, периодически повторяясь в поперечных направлениях в ритмической пачке, формируют свои ритмические элементы, похожие на линии сколов или поперечные жилки. В дальнейшем отмечается их характерная эволюция: участки, где происходит развилкование, рассасываются, и образуется как бы «трещина», представленная сплошным носителем и ограниченная с обеих сторон утолщенными «концами» разошедшихся ритмических зон. При этом макроритмы не прерываются, в них происходит только перераспределение материала. Подобные формы на первый взгляд удивительно напоминают естественные трещины дегидратации, что должно на-

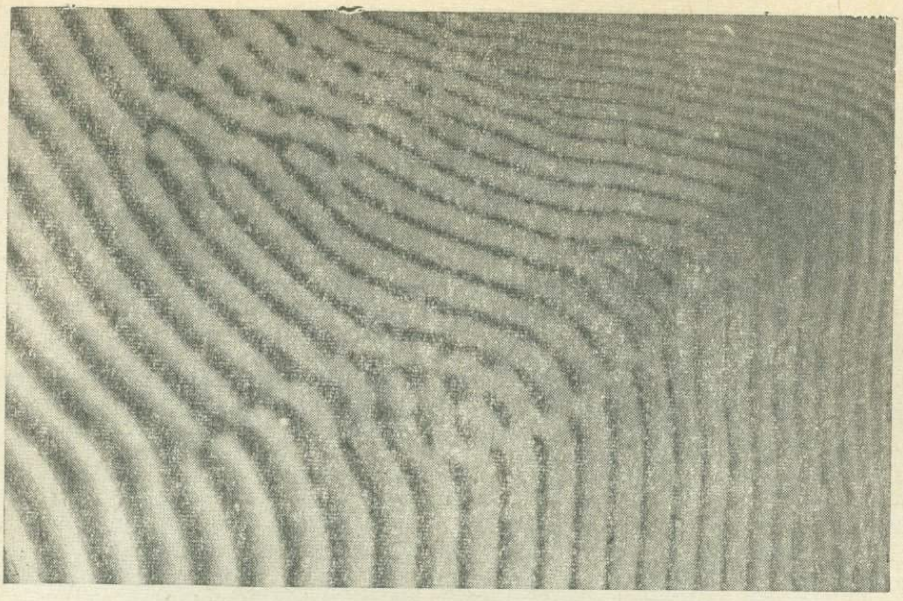


Рис. 1. Колотый характер ритмов с образованием участков брекчиевидного облика.

стораживать исследователей при решении вопроса генезиса агрегатов, характеризующихся трещинами усыхания. В результате этих перестроек отдельные участки ритмов приобретают неправильный, часто колотый характер, образуя агрегаты, которые в общем виде имеют брекчиевидный облик (рис. 1).

III. РАЗВИТИЕ ДЕНДРИТОВ И СФЕРОЛИТОВ

Для изучения процесса преобразования ритмически-полосчатых текстур в текстуры другого типа нами проведена серия опытов. Состав всех компонентов (носителя, осадителя и осаждаемого раствора) был тот же, но концентрация их разная. В частности, концентрация желатины (C_1) менялась от 2 до 10%, осадителя (C_2) от одной серии опытов к другой тоже менялась, постепенно увеличиваясь через интервал 0,25%. Максимально насыщенный раствор, вводимый в наполнитель, был представлен $K_2Cr_2O_7$ с $C_2 = 1{,}25\%$. При таких условиях ни в одном из 20 наблюдаемых случаев четкой ритмики не получилось, за исключением препарата, где $C_1 = 4\%$, а $C_2 = 0{,}25\%$ и опыта при $C_1 = 5\%$, а $C_2 = 0{,}5\%$. Как показали исследования Ф. М. Шемякина [19], для образования четких периодических наслоений необходим более или менее концентрированный раствор внешнего компонента и сравнительно разбавленный раствор внутреннего компонента, причем для последнего имеет значение не его концентрация в молях, а степень разбавления по сравнению с насыщенным раствором. Нами было установлено, что наиболее четкие и хорошо выдержанные ритмические текстуры формируются при $C_1 = 4—5\%$, $C_2 = 0{,}25—0{,}75$ и $C_3 = 7—15\%$. При отклонении от данных величин нормальной ритмики не происходит. В частности, было выяснено, что при резком повышении концентраций C_1 и C_2 через 25 суток в коллоиде развились объемные дендриты буроватого цвета, верхушки которых венчаются более крупными кристаллами (рис. 2). Происхождение подобных образований (трехмерных дендритов) Ф. П. Чух-

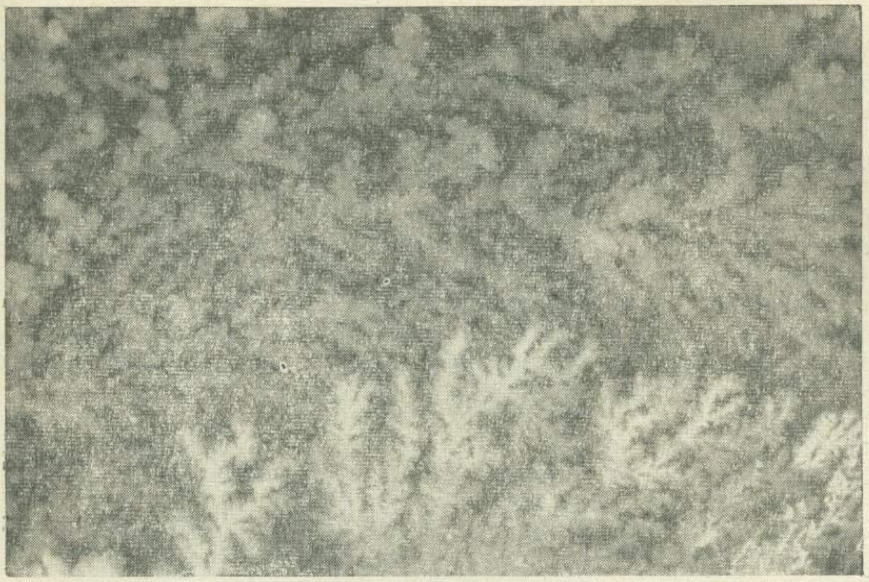


Рис. 2. Объемные дендриты.

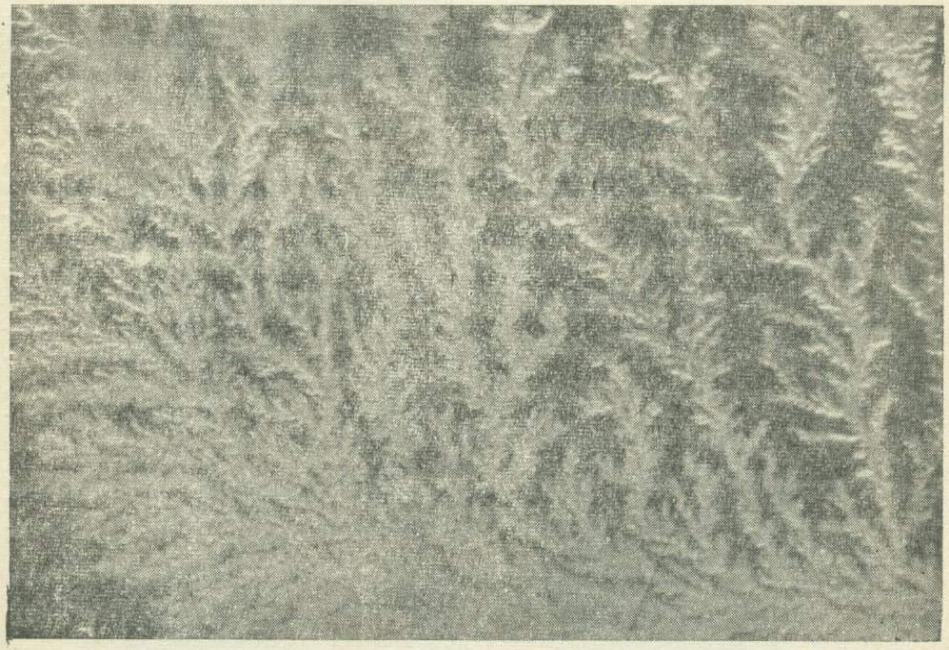


Рис. 3. Наложение дендритов на первичноритмические отложения.

ров, Лейтмейер и др. [18] рассматривают как результат коагуляции солеобразующих растворов вследствие отложения одного коллоидного вещества в массе другого из диффундирующих в последнем истинных растворов. Однако наши исследования показали, что в некоторых случаях возникновение трехмерных дендритов может быть вызвано диффузией вещества в виде истинных растворов в равномернопористой среде, причем молекулярный характер растворов сохраняется вплоть до выпадения нерастворимого осадка. Заметим, что новообразования не сразу оформляются в веточкообразные агрегаты, а проходят длительный путь вторичных перераспределений от зернистовкрапленных и ритмических текстур к дендритам.

Из рис. 3 видно, как дендриты накладываются на первичноритмические отложения мелких кристалликов той же соли. Около некоторых веточек ритмическая текстура разрушается, и образуется общее поле вкрапленников, в котором развиваются дендриты. В других местах, буквально по соседству, дендриты не разрушают первичноритмических текстур. Таким образом, перераспределение вещества при развитии дендритов имеет сложный характер. На связь ритмичности с лучистым характером агрегатов и на их совместное проявление при экспериментальных работах впервые обратил внимание Ф. М. Шемякин [19]. При анализе естественных объектов подобные соотношения между текстурами руд были установлены А. Г. Бетехтиным, О. Д. Левицким, Е. А. Радкевич и др. [2, 8, 16, 18].

Особый интерес при изучении агрегатов, полученных синтетическим путем, вызывает образование сферических форм. Как упоминалось уже, вопросам экспериментального получения оолитов был посвящен ряд интересных исследований, тем не менее поступающая информация в связи с рассмотрением нового фактического материала [6,7] заставляет еще раз возвращаться к созданию модели возможного механизма образования этих форм. С этой целью, используя те же компоненты, что и в предыдущих опытах, нами была создана двухслойная система из коллоидов разной концентрации, где C_1 верхнего слоя соответствовал 15, а C_1 нижнего слоя — 5%; C_2 был стационарным и составлял 0,25%. Концентрация рабочего раствора тоже не менялась. При данных условиях процесс образования ритмики шел послойно. Первые признаки формирования ритмов в верхнем, более вязком слое появились спустя 1,5 *час*. Такое замедление скорости реакции, вероятно, связано с понижением скорости диффузии ионов Ag^+, что было обусловлено увеличением концентрации геля-носителя. Основная масса ритмов сформировалась через 5 суток. Полученные полоски несколько отличаются от своих аналогов, образовавшихся во втором, менее вязком слое. Эти отличия заключаются прежде всего в обогащенности ритмов (рис. 4). Если полоски первого слоя имеют массивную микротекстуру, то полоски второго — равномерновкрапленную, в связи с чем границы первых — очень четкие, резкие, а границы вторых — расплывчатые. По форме полоски обоих слоев слабоизогнуты и как бы повторяют друг друга. Весьма интересен участок, где наблюдается смена концентрации желатины. Здесь происходит формирование заключительной полоски в более вязком слое и ее переход в менее вязкую среду, при этом отмечается четкое изменение крутизны изгиба ритма — преломление и смена его микротекстуры по простиранию (массивная микротекстура резко переходит в равномерновкрапленную).

Постепенное увеличение температуры носителя в препарате от 24 до 35 °С привело к незначительному ослаблению коллоида. Это вызвало миграцию частиц двухромовокислого серебра в полосках под действием гравитационных сил. Попадая на нижерасположенные ритмы, падающие частицы вовлекали в движение новые кристаллики, образуя кучные обособ-

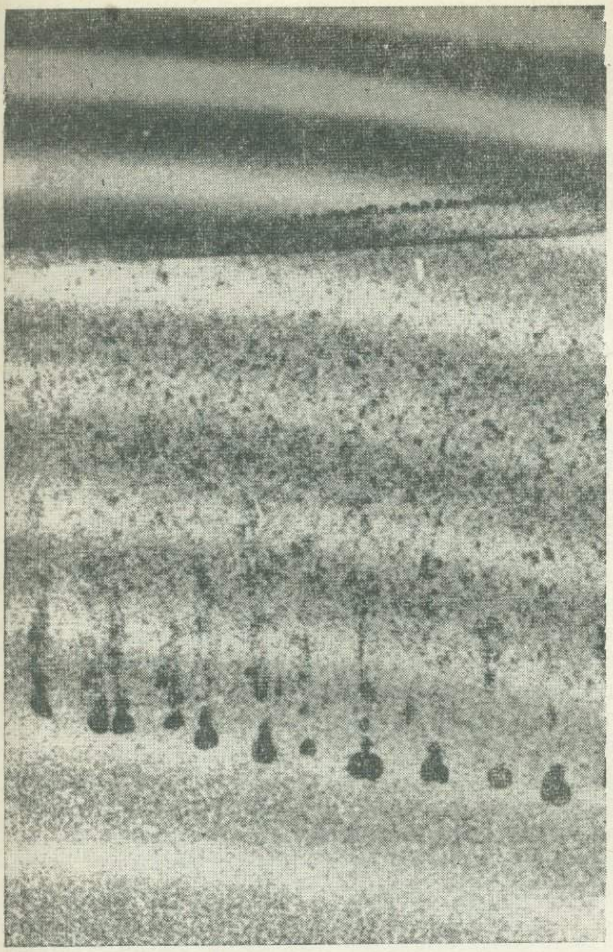
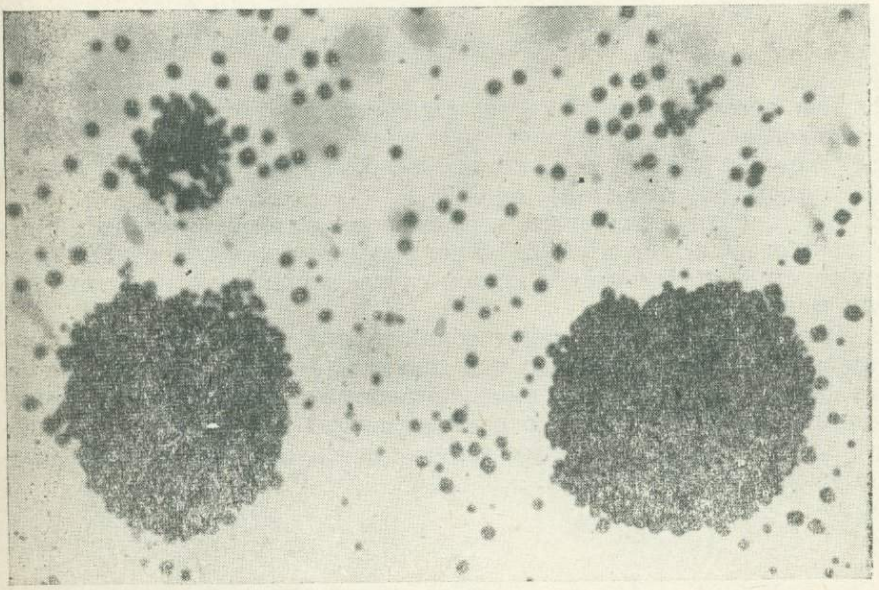


Рис. 4. Переход ритмического наслоения из слоя желатины с большей концентрацией в слой с меньшей концентрацией и образование сферолитовых тел.

Рис. 5. Сферолиты (глобулиты) ×25.



ления, которые постепенно превращались в несовершенные сферолитоподобные скопления $Ag_2Cr_2O_7$ (см. рис. 4).

Остановимся на более подробной характеристике их морфологических и текстурно-структурных особенностей. Как было указано выше, текстура новообразований сферолитовая и обладает сложным внутренним строением (рис. 5). Сферолиты состоят из беспорядочно расположенных, но плотно примыкающих друг к другу индивидов, углы которых часто сглажены. Реже зерна группируются в концентрические цепочки. В этом случае округлые скопления соли приобретают концентрически-зональное строение. Подобные структуры сферических форм Л. М. Лебедев и Ф. П. Чухров [6, 18] называют глобулярной, а сами образования — глобулитами. Факты глобулярного строения природных объектов наблюдались многими исследователями. Так, аналогичные агрегаты природного силикогеля отмечает С. И. Набоко [11] в районе вулкана Головина. Глобулярное строение включений пирита в фосфоритовых конкрециях наблюдал Ф. М. Малиновский [10], Л. М. Лебедев [7] описывает глобулиты пирита в кальцит-галенитовых прожилках Инконьжинского месторождения в районе Паужетских термальных источников. Им же были проведены большие экспериментальные работы по изучению закономерностей состояния гелей ZnS и смешанных сфалерит-галенитовых гелей, что помогло выявить их равномерноглобулярное строение на ранних стадиях диагенеза. З. Я. Берестневой [1] описаны глобулярные образования сернистого мышьяка, которые в процессе последующих диагенетических преобразований были превращены в цепочки и более крупные сферические агрегаты. Все эти исследователи при рассмотрении вопроса о происхождении глобулитов пришли к выводу о возникновении последних из коллоидных растворов, при этом признаки подобных текстур и структур рассматривались как доказательство участия гелей при формировании глобулитов. Однако, как показали исследования автора, диапазон физико-химических условий, в которых могут формироваться глобулиты, значительно шире. Здесь, прежде всего, нужно отметить характер исходных растворов и состояние среды. Из анализа всех имеющихся в нашем распоряжении данных явствует, что глобулиты могут отлагаться из любых растворов как коллоидных, так и молекулярных, но, вероятно, основным условием их возникновения все же являются факторы, способствующие вторичному перераспределению вещества.

ВЫВОДЫ

1. При рассмотрении динамики формирования ритмических текстур было установлено, что их развитие протекает в две стадии. Сначала образуется передовая диффузионная волна KNO_3, в которой (во второй стадии) начинают формироваться ритмы $Ag_2Cr_2O_7$.

2. Перестройки и вторичные перераспределения ритмических зон ведут к образованию дендритовых, сферолитовых, колотых, вкрапленных и других текстур, являющихся в данном случае вторичными по отношению к ритмическим текстурам.

3. Трехмерные дендриты могут образовываться не только коагулятивным путем. В некоторых случаях они являются результатом диффузии вещества из истинных растворов в равномернопористой среде, причем молекулярный характер растворов сохраняется вплоть до выпадения нерастворимого осадка. При этом большое влияние оказывает концентрация носителя и время течения процесса.

4. Сферолитовые образования типа глобулитов могут отлагаться из любых растворов как коллоидных, так и молекулярных. При их формировании большое значение имеет температурный фактор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берестнева З. Я. О механизме образования коллоидных частиц. — Автореф. докт. дисс., 1953.
2. Бетехтин А. Г., Генкин А. Д., Филимонова А. А., Шадлун Т. Н. Текстуры и структуры руд. Госгеолтехиздат, 1958.
3. Каушанская П. И., Нудман К. З., Поспелов Г. Л. Периодические осадочные хроматограммы и кольца Лизеганга. «Коллоид. ж.», 1966, № 2.
4. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М., Госхимиздат, 1959.
5. Коряцкая Т. А., Берестнева З. Я., Каргин В. А. Электронномикроскопическое исследование TiO_2 — золей и механизм образования коллоидных частиц. «Коллоидные элементы,» 1950, вып. 5, № 12.
6. Лебедев Л. М. Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. М., «Наука», 1965.
7. Лебедев Л. М. О природном силикагеле из второго теплого ручья на Паужетке (Камчатка). «Тр. лабор. вулканологии»., М., АН СССР, 1963.
8. Левицкий О. Д. К вопросу о значении коллоидных растворов при рудоотложении. В кн. «Основные пробл. в учении о магматогенных рудных месторожд». Изд. АН СССР, 1953.
9. Линдгрен В. Минеральные месторождения. Вып. III. ОНТИ НКТП СССР, 1935.
10. Малиновский Ф. М. О сульфидоносных фосфоритах Подолии. «Зап. Всес. минералог. об-ва», 1955, 84, № 1.
11. Набоко С. И., Сильниченко В. Г. Образования силикагеля на сольфаторах вулкана Головина на о. Кунашир. «Геохимия», 1957, № 3.
12. Овчинников Л. Н. Контактово-метасоматические месторождения Среднего и Северного Урала. Урал. филиал АН СССР, 1960.
13. Полякова О. П. «Бурундучные» руды Кадаинского месторождения и их генезис. «Изв. АН СССР», серия геол., 1956, № 8.
14. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И. Сорбционные и хроматографические процессы при рудообразовании. «Коллоидные элементы», 1963, т. XXV, 2.
15. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И., Лапин С. С. Об образовании жилоподобных и брекчиевидных форм, минерализации вне трещин. «Геол. рудных месторожд.», 1961, № 2.
16. Радкевич Е. А. О рудах коллоидного происхождения. «Изв. АН СССР», серия геол., 1952, № 2.
17. Рожкова Е. В., Соловьев Н. В. К вопросу образования оолитовых и сферолитовых структур. «Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы», отд. геол., 1937, вып. 15(4).
18. Чухров Ф. П. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
19. Шемякин Ф. М., Михалев П. Ф. Физико-химические периодические процессы. Изд. АН СССР, 1938.

УДК 550.89 + 542.63 : 53

А. И. ВАСИЛЬЕВА

ЯВЛЕНИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ДИФФУЗИОННЫХ ПОТОКОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РИТМИЧЕСКИХ ЗОН В КОЛЛОИДЕ

(экспериментальные данные)

Анализируя процессы ритмообразования, в частности периодические реакции в студнях, Ледюк в 1910 г. пришел к выводу о существовании большого сходства между ритмическими наслоениями, полученными в результате химических реакций, и волновыми явлениями. Им было отмечено, что волны диффузии способны воспроизводить явления аберрации, дифракции и преломления. Наконец, им впервые было указано на образование при формировании колец Лизеганга анестемоз — своеобразных интерференций диффузионных волн. «При периодических реакциях, — отмечал Ледюк, — мы имеем заведомо дело с материальными частицами, которые распространяются по радиусам во все стороны, как это должно быть по эмиссионной теории Ньютона, и образуют периодические волны, дифрагирующие и интерферирующие между собой как волны Гюйгенса» [5]. В дальнейшем эмиссионно-волновая теория периодических реакций получила развитие в трудах Ф. М. Шемякина, П. Ф. Михалева, К. В. Никифорова, М. С. Дунина и др. [4].

При экспериментальном изучении динамики формирования ритмических наслоений нами также было обращено внимание на возникновение в период ритмообразования явлений, имеющих большое сходство с волновыми процессами. В связи с этим в лаборатории экспериментального рудообразования Института геологии и геофизики СО АН СССР при участии Г. Л. Поспелова и по предложенной им программе был поставлен ряд опытов. Одни из них явились повторением опытов, ранее проделанных предыдущими исследователями, другие — ставились для выявления некоторых новых деталей процесса ритмообразования, которые могут свидетельствовать о его сходстве с образованием волн. Рассмотрим результаты некоторых экспериментов.

О п ы т 1. Для исследования влияния препятствий и трещин (щелей) на распространение ритмических зон в процессе ритмообразования нами использовался призматический прозрачный сосуд, в который были вмонтированы две параллельные перегородки со щелями в центральных частях и, перпендикулярно к ним, две преграды, расположенные напротив друг друга (рис. 1). Сосуд заполнялся 5% раствором желатины, насыщенной 0,25% раствором $K_2Cr_2O_7$, причем в центре сосуда было сделано квадратное углубление, в которое вливался 15% раствор $AgNO_3$. Диффундирующие из этого углубления в желатине ионы встречали в одном направлении перегородки со щелями, куда они проникали, а в другом — препятствия, которые они

должны были обходить. Это сказалось на конфигурации ритмов колец Лизеганга, как показано на рис. 2, *а* и 3, *а*. Полученные результаты сопоставлены со снимками работ В. А. Красильникова (рис. 4, *а* и 5, *а*), иллюстрирующими прохождение плоских волн мимо препятствия и через щели в стенке. Как видно из сопоставления, имеется полная аналогия в распространении ритмических наслоений и волн в этих условиях. Характерно, что перед препятствием — около стенок и преград — количество анестемоз в ритмических отложениях увеличивается. Если вслед за Ледюком рассматривать анестемозы как результат интерференции диффузионных волн, то в данном случае можно предположить, что здесь имеет место наложение прямых и «отраженных» от препятствия диффузионных волн. Обращает на себя внимание и то, что перед сплошным препятствием ритмические зоны расширяются и несколько подгибаются, что можно также рассматривать как результат «отражения» диффузионных волн от препятствия. Та часть изогнутой в сторону диффузии ритмической толщи, которая проходит через щель, сначала выравнивается, приобретая прямолинейный характер, а затем, при выходе из щели, вновь становится изогнутой в сторону диффузии, но с более коротким радиусом, образуя, по существу, новую ритмическую систему. Щель в данном случае начинает функционировать как новый источник рабочего раствора (см. рис. 2). Установлено, что размер щели влияет на скорость ритмообразования, толщину ритма и величину его изгиба. Чем уже щель, тем тоньше ритм и тем медленнее он образуется, но изгиб его становится резче. Таким образом, ритмические наслоения, полученные в результате диффузии ионов солеобразующих растворов, при встрече преграды с отверстием на пути распространения ритмов ведут себя как плоские волны. Подходя к перегородке, ритмы меняют свое первоначальное направление, сохраняя его лишь в носителе отверстия, в средней его части. При этом щель становится источником ритмообразования. Подобные явления в физике носят название дифракции.

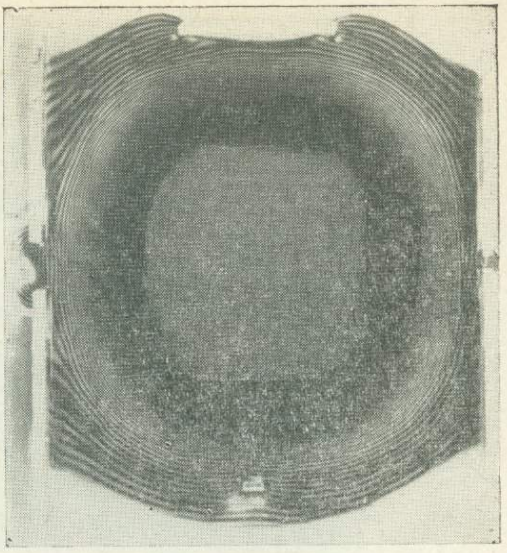


Рис. 1. Общий вид экспериментальной системы для исследования влияния препятствия и щелей на распространение ритмических зон.

Явления дифракционного типа, полученные при ритмообразовании, внешне аналогичны дифракции волн около препятствий. В том и другом случае загибание волн одинаково. Как известно из экспериментов с волнами [2], чем ближе длина препятствия к расстоянию между центрами ритмов (длине волн), тем заметнее становится их загибание. Это характерно для обычных волн. Для возникновения в них дифракционных явлений необходимо, чтобы размеры препятствия и щели были сравнимы с длиной волн [2, 3]. Если ширина щели мала по сравнению с длиной волны, то щель становится исходной точкой ряда волн, распространяющихся в виде полукругов (см. рис. 3). Следовательно, чтобы получить загибание волн от препятствий, размер последних должен быть близок к размеру длины волны или меньше ее, в противном случае загибание волн не происходит. То же самое, согласно

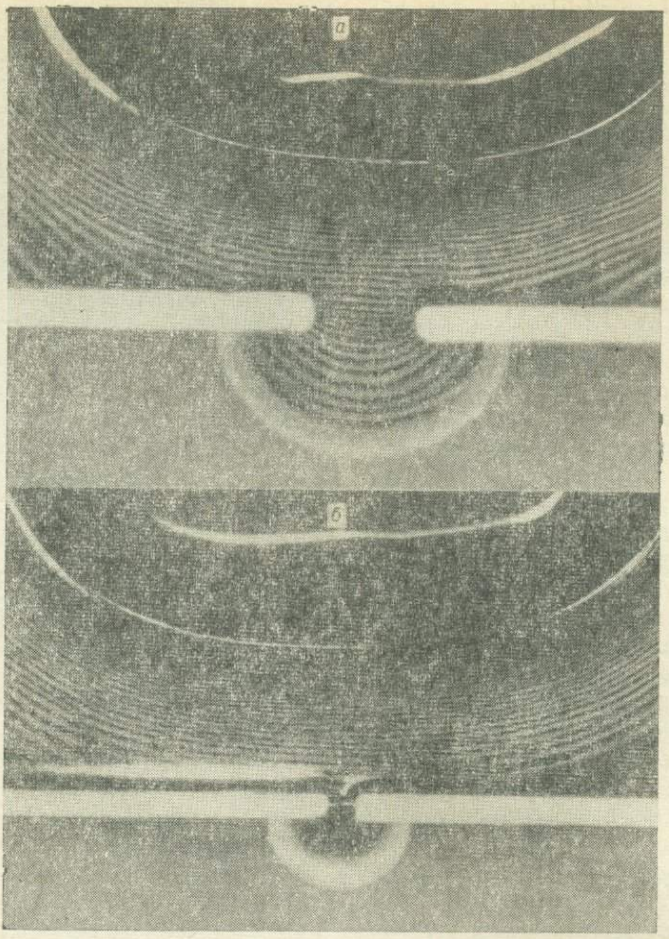


Рис. 2. Прохождение ритмов $Ag_2Cr_2O_7$ через щелевое отверстие.
Размеры: *а* — 11 *мм* в поперечнике; *б* — уменьшенное (3 *мм*).

нашим экспериментам, имеет место при развитии ритмических отложений.

О п ы т 2. Поставлен с целью наблюдения явлений преломления на границах сред с разной плотностью. Для этого был изготовлен трехслойный брусок желатины толщиной в 15 *см*, где концентрация каждого пятисантиметрового слоя желатины последовательно соответствовала 15,5 и 10%. Рабочая камера помещалась в непосредственном контакте с бруском желатины, имеющем наибольшую концентрацию. В процессе ритмообразования ритмические наслоения при переходе из среды с большей концентрацией в среду с меньшей концентрацией и наоборот преломляются. При этом толщина и насыщенность ритмов меняется (см. рис. 4 в статье А. И. Васильевой, помещенной в настоящем сборнике). Данное явление выражается тем резче, чем больше разница в величинах концентраций слоев, через которые проходит ритмическое наслоение. Подобное преломление ритмов нами наблюдалось и при переходе из толстого слоя желатины в желатиновую пленку, расположенную между дном сосуда и неплотно прилегающей к нему перегородкой. Таким образом, ритмические зоны, формирующиеся в результате процесса диффузии, при переходе через границу разных сред, в которых диффузия ионов обладает различными скоростями, сгибаются или прело-

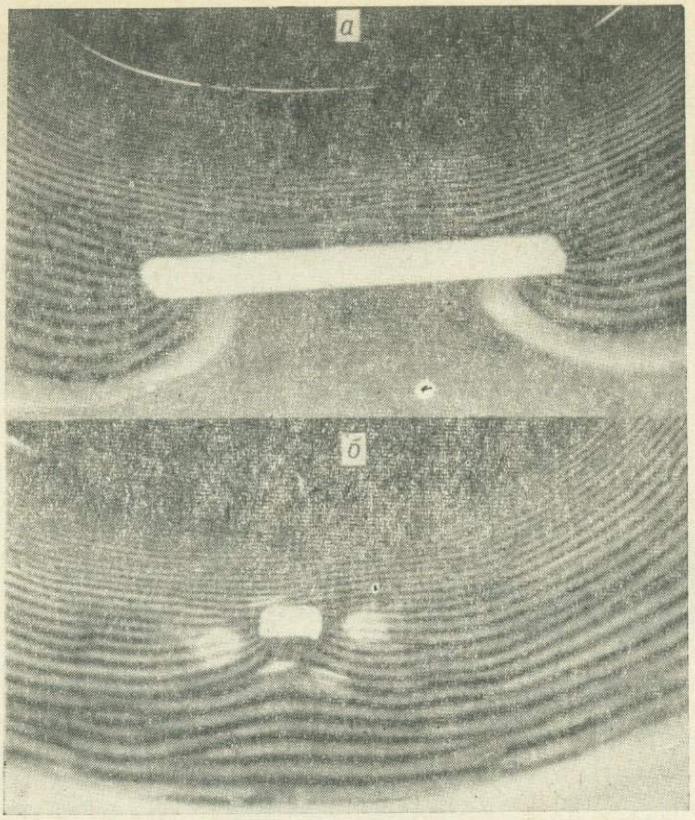


Рис. 3. Распространение ритмов через препятствие.
Размеры: *а* — 35 *мм*; *б* — 3,5 *мм*.

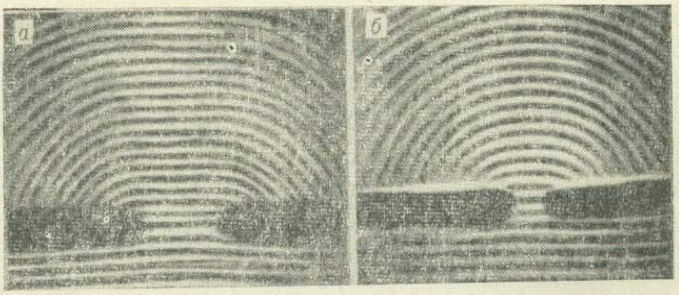


Рис. 4. Прохождение плоских волн через отверстие в стенке.
а — средней величины; *б* — уменьшенное.

мляются, подобно тому как это происходит при распространении волн через границу сред с разной плотностью.

Опыт 3. Для наблюдения распространения ритмов между сходящимися и расходящимися «отражающими» поверхностями были изготовлены трехугольные камеры, причем рабочий раствор в одном случае помещался у вершины угла треугольной системы, а в другом — у ее основания. В первом случае ритмы резко изгибались в направлении диффузии солеобразую-

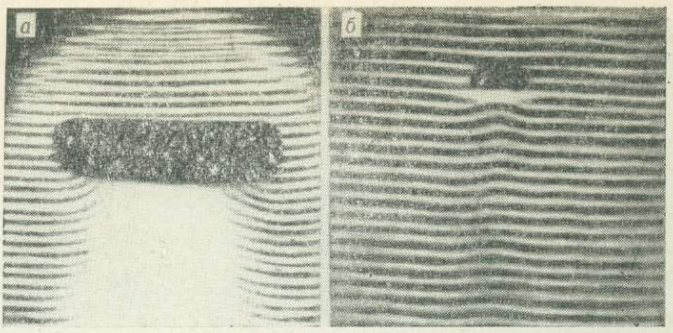


Рис. 5. Прохождение плоских волн мимо препятствия.
Размеры: *а* — относительно большее; *б* — уменьшенное.

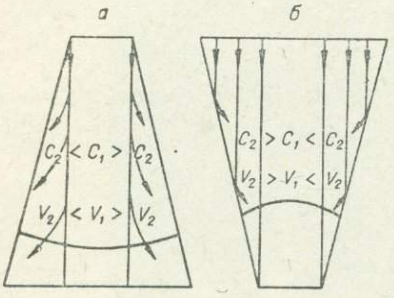


Рис. 6. Схема изменения концентрации солеобразующих ионов при их «отражении» от поверхностей.
а — сходящихся; *б* — расходящихся.

щих ионов, а во втором — происходило более сложное изменение их строения. В непосредственной близости от камеры с раствором $AgNO_3$ ритмы имели почти прямолинейный характер, затем они начали незначительно изгибаться у краев, образуя слабовыгнутую в сторону роста зоны дугу. Однако в дальнейшем они вновь выравнялись и образовали дугу, выгнутую в противоположном к диффузии направлении. Объяснение этому явлению дано на рис. 6. При расширении камеры по ходу диффузии центральный поток ионов Ag^+ расходится в стороны, что ведет к уменьшению концентрации и, соответственно, к уменьшению скорости диффузии. В результате ритмы приобретают характер дуги, выпуклой в сторону диффузии (рис. 7,*а*). При сужении камеры по ходу диффузии центральный поток ионов в результате их скопления у стенок камеры уплотняется. Это ведет к увеличению концентрации ионов серебра у краев камеры и, соответственно, к увеличению здесь скорости диффузии. В результате ритмы начинают изгибаться в сторону, противоположную направлению диффузии (рис. 7, *а*). Данный случай можно рассматривать как результат своего рода отражения диффузионных волн от поверхности. Об этом свидетельствует также увеличение количества анестемоз в случае *б* по сравнению со случаем *а*.

О п ы т 4. Поставлен для моделирования интерференции ритмических зон при их формировании от двух источников $AgNO_3$, расположенных на расстоянии 30 *мм* друг от друга в общей желатиновой массе. Опыт длился 14 *час*. В начале вокруг круглых чашеобразных источников развивались нормальные кольцевые ритмы. При дальнейшем их распространении навстречу друг другу сформировалась прямолинейная граничная зона, в пределах которой ритмические наслоения прерываются и образуется почти сплошная зона $Ag_2Cr_2O_7$, в середине которой возникла увеличивающаяся по мере роста ритмических систем линза из очищенной желатины. При развитии ритмических отложений от двух близко расположенных источников в результате явления когерентности в конечном счете развивается общая для них овальная ритмическая зона. Область перехода в такую общую зону и является

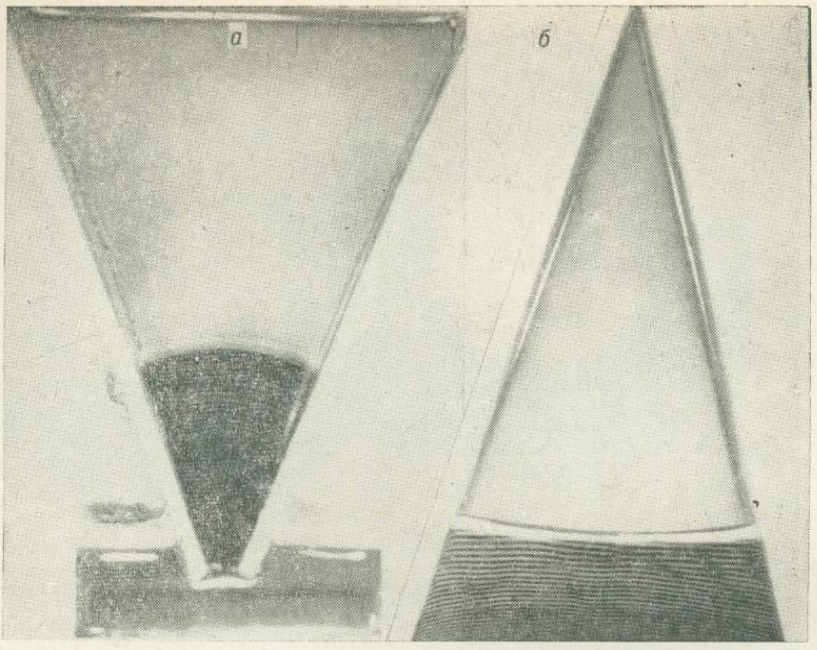


Рис. 7. Распространение ритмов между поверхностями «отражения».
а — расходящимися; *б* — сходящимися.

пределом для роста прямолинейной срединной зоны с чистым желатиновым ядром. Ее формирование можно представить как результат интерференции волн от двух источников по мере их развития (рис. 8). При этом, поскольку сюда поступает количество Ag^+ вдвое больше, чем от одного источника, а количество осадителя в желатине постоянно, обеспечение реакциии достигается перераспределением $K_2Cr_2O_7$. В результате этого образуется ядро, лишенное желатины $Ag_2Cr_2O_7$.

О п ы т 5. Поставлен с той же целью, что и опыт 4, только здесь использовалось несколько диффузионных источников. Результат эксперимента с пятью источниками показан на рис. 9. Как видно из рис. 9, между каждой парой диффузионных источников образуются прямолинейные зоны $Ag_2Cr_2O_7$ неритмического строения с ядром из осветленного коллоида. При этом между тремя соседними источниками эти зоны приобретают коробковидную форму, переходя затем в зоны концентрации общих ритмических наслоений. Процесс ритмообразования заканчивается выравниванием ритмических зон и переходом их в общие зоны, объединяющие все источники (см. рис. 9). Таким образом, при действии нескольких когерентных источников отложение ритмических зон в заключительный этап происходит так же, как и в случае действия одного источника. На промежуточных этапах явления интерференции диффузионных волн от разных источников создают перекрестные «теневые» зоны.

О п ы т 6. Исследовались явления интерференции диффузионных волн от двух фронтов точечных источников, расположенных перпендикулярно друг другу, с неодновременным вводом в действие обоих рядов. Для этого был взят прозрачный прямоугольный трехкамерный сосуд размером 250× ×150×150 *мм*. (Рис. 10). Камеры I и II — отгороженные от смежных стенок резервуары. Перегородки сделаны из органического стекла с просверленными через 4 *мм* отверстиями, диаметр которых тоже равен 4 *мм*. Ре-

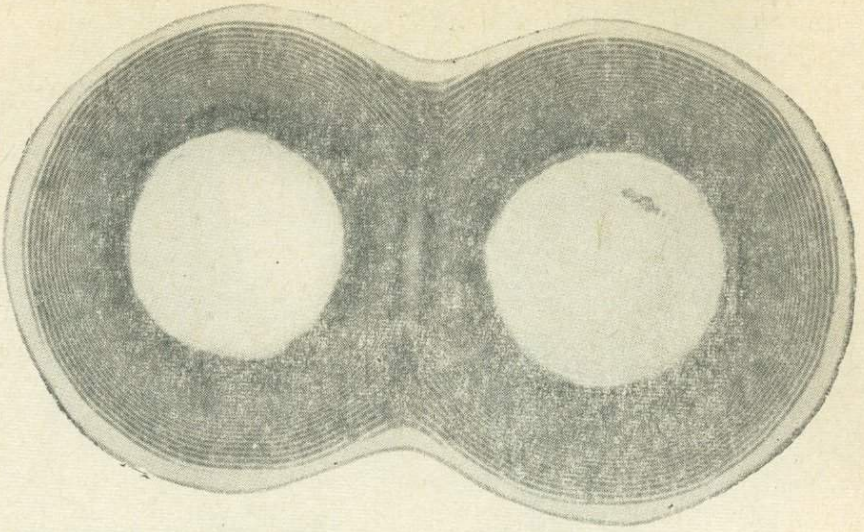


Рис. 8 Формирование ритмики при действии двух диффузионных источников.

зервуары изолированы друг от друга полностью. В камеру III помещался носитель — 5% желатина, насыщенная 0,25% $K_2Cr_2O_7$. Рабочий раствор в камеры вводился последовательно. В первую очередь заполнялась камера I. В начале процесса ритмообразования около каждого отверстия формировалась своя пачка концентрических ритмов, которые вследствие когерентности источников объединялись общими зонами почти прямолинейных ритмических наслоений. Спустя 22 *час* после начала опыта был залит раствор $AgNO_3$ в камеру II, расположенную перпендикулярно камере I. При этом наблюдалась следующая картина. На участке, в котором уже сформировались ритмы от камеры I и где желатина уже не содержала

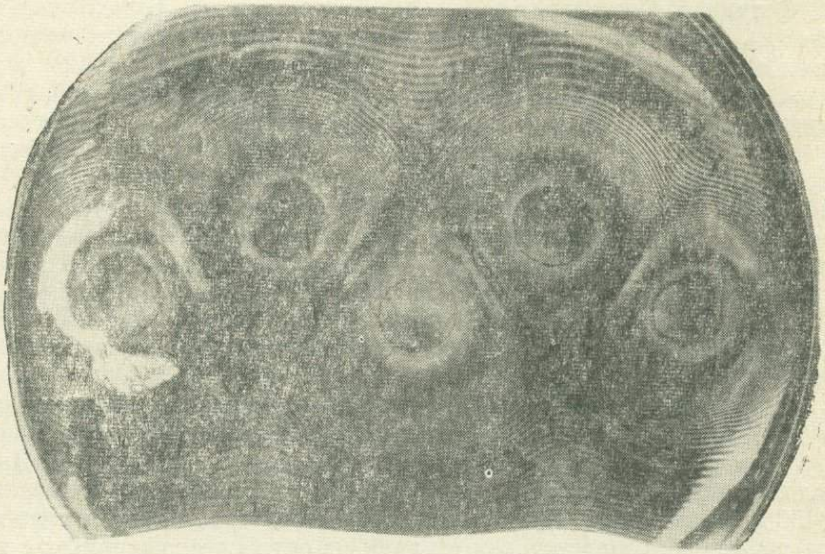


Рис. 9. Формирование ритмики при действии пяти диффузионных источников.

$K_2Cr_2O_7$, никаких изменений не произошло. Вдали от этого участка по фронту источников камеры II процесс развивался так же, как и у камеры I, с образованием общих прямолинейных ритмов. В том месте, где два перпендикулярных диффузионных фронта встретились между собой, произошло, как и в предыдущих случаях, образование прямолинейной граничной зоны неритмического осадка с ядром из чистого носителя. По мере развития ритмических наслоений они стали общими для двух перпендикулярных фронтов, и в этом месте граничная зона выклинилась. Здесь камеры I и II работали уже как когерентные источники. Характерно, что на простирании граничной зоны в пределах общей изогнутой ритмической пачки развивается обилие анестемоз, создающих «колотые» структуры, описанные автором в статье, помещенной в данном сборнике (см. рис. 1).

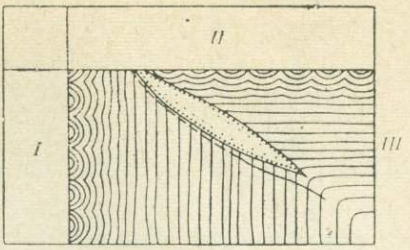


Рис. 10. Схема отложения ритмических наслоений при действии двух взаимно-перпендикулярных фронтов диффузии.

Итак, приведенные выше эксперименты показывают, что образование ритмических зон типа колец Лизеганга имеет много сходных черт с распространением волн. Им, как и обычным волнам, свойственны явления интерференции, дифракции и преломления. Вместе с тем, в отличие от обыкновенных волн, при которых каждая частица среды испытывает периодические колебания, ритмические пачки только фиксируют результаты развития диффузионных волн в виде ритмических зон отложения вещества. После того как они образовались в желатине, содержащийся в последней реагент исчерпывается, и дальнейшее прохождение через этот участок диффундирующих из рабочего раствора ионов уже не фиксируется новыми зонами осадка. И только на фронте распространяющейся ритмической пачки диффузионные волны продолжают проявлять себя в структуре ритмообразования. Поскольку ритмоотложение типа колец Лизеганга является лишь фиксацией диффузионных волн, завершение образования ритмических пачек само по себе еще не означает завершения волновых диффузионных явлений в системе. Вместе с тем эти пачки не свидетельствуют о том, что волновые диффузионные явления характеризуют лишь поведение потоков ионов рабочего раствора. Вероятно, реагент, содержащийся в носителе, также участвует в волновых диффузионных процессах, испытывая местное перераспределение при образовании ритмических зон [1].

Таким образом, ритмические зоны отложения вещества характеризуют некоторую комбинацию из волновых диффузионных процессов, развивающихся в сквозном диффузионном потоке ионов реагента, и диффузионных процессов, развивающихся как волнообразное перераспределение ионов реагента, содержащегося в коллоиде. Этот вопрос сложен и требует специального исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каушанская П. И., Нудман М. З., Поспелов Г. Л. Периодические осадочные хроматограммы и кольца Лизеганга. «Коллоид. ж.», 1966, № 2.
2. Красильников В. А. Звуковые волны. Госиздат технико-теорет. лит., 1957.
3. Фриш С. Э., Тимофеева А. В. Курс общей физики. Т. 1, Физматгиз, 1961.
4. Шемякин Ф. М., Михалев П. Ф. Физико-химические периодические процессы. Изд. АН СССР, 1938.
5. Leduc S. Theorie phisico-chemique de la vie et generations spontanees, Paris, 1910.

Зак. 307

УДК 541.18/543.544

П. И. КАУШАНСКАЯ, Б. А. ГАЛКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ЗАМЕДЛЕННОЙ КИНОСЪЕМКИ ДИНАМИКИ РАЗВИТИЯ БЕСТРЕЩИННЫХ ЖИЛ

Бестрещинное жилообразование при встречной диффузии реагентов сквозь влажные породы-носители [3,4] представляет собой осадочно-хроматографический процесс, в ходе которого в результате динамо-сорбционных явлений образуются хроматографические зоны осадка, подобные отдельным видам геологических жил. Формирование таких зон сопровождается их перемещением, изменением ширины и плотности. Детальное исследование этого процесса с помощью длительной непрерывной замедленной киносъемки на установке МКУ-1 позволило выявить некоторые особенности стадийного развития формирования зоны.

Вопрос о стадиях развития хроматографических зон рассматривался в ряде работ К. М. Ольшановой и др. [2]; выделены три стадии развития зоны с точки зрения изменения концентрации и объема исходных растворов в результате происходящих реакций. Г. Л. Поспеловым и нами [5] было выделено пять стадий с точки зрения суммарного влияния всех физико-химических факторов на общее поведение зоны и эволюцию ее структуры. В работе [5] показано, что после стадий заложения и пленочной миграции зоны наступают стадии ее фиксации, стягивания и последующего осложнения новыми деталями.

Описываемые ниже эксперименты представляют простейшие случаи развития зоны. В прозрачном трехкамерном сосуде средняя камера заполнялась влажным песком, крайние — реагирующими растворами ($Hg(No_3)_2$ и KJ). В результате встречной диффузии формировалась зона HgJ_2. Весь процесс снимался непрерывно в течение 2—3 суток. Масштабная линейка, нанесенная на поверхность, служила одновременно линейкой и профилем, по которому составлялись графики передвижения зоны. Отсчет времени велся по кадрам. Рассмотрим два случая.

1. Плотная зона передвигалась, одновременно сначала расширяясь, затем стягиваясь, образуя одну плотную полосу (рис. 1, 2).

2. Сложная зона при перемещении значительно расширялась (рис. 3) и одновременно дробилась на ряд мелких зон разной плотности, приобретающих иногда ритмическую структуру. На кинограмме (рис. 4) показано, что со временем зона сильно расширялась и вместе с тем приобретала сложную ветвистую структуру. Из графика плотностей этих зон (рис. 5) видно, что разные зоны имеют разную плотность. Наиболее плотными являются узкие зоны, причем сначала образуются менее плотные и более широкие, а затем более плотные и узкие зоны. Это объясняется тем, что плотная зона

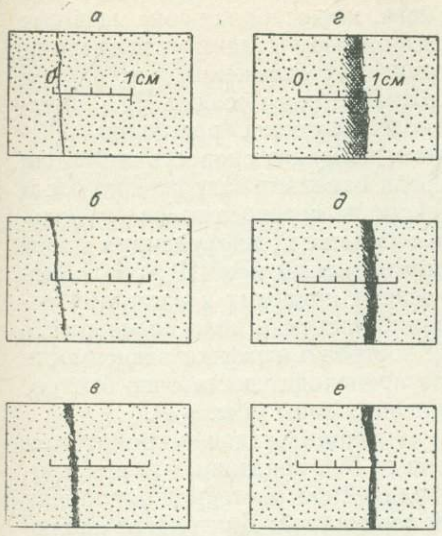


Рис. 1. Кинограмма уплотнения зоны HgJ_2 в песке. Продолжительность опыта 2 суток.

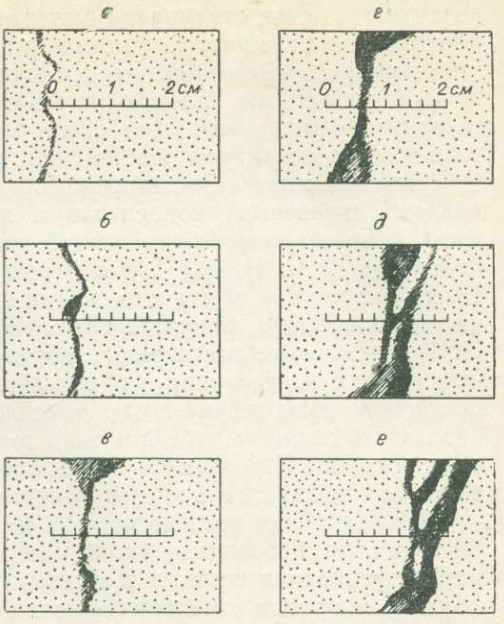


Рис. 3. Кинограмма развития зоны осадка HgJ_2 с образованием сложной ветвистой структуры. Продолжительность опыта 3 суток.

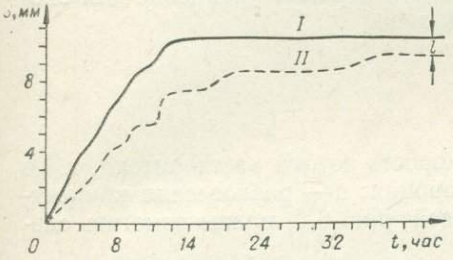


Рис. 2. Зависимость уплотнения зоны осадка HgJ_2 от времени.

I — передний фронт; *II* — задний фронт; *l* — ширина зоны.

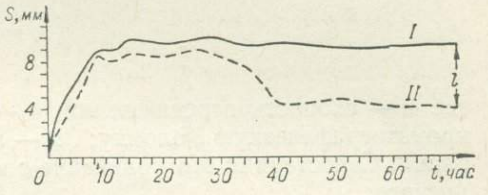


Рис. 4. Зависимость расширения зоны осадка от времени.

I — передний фронт; *II* — задний фронт; *l* — ширина зоны.

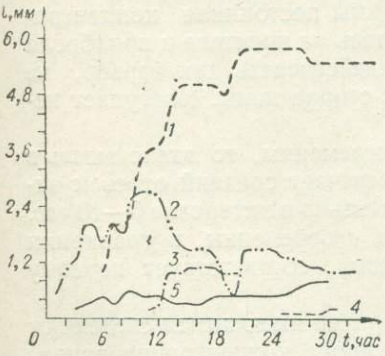


Рис. 5. Образование зон осадков HgJ_2 разных плотностей по времени.

1 — *5* — номера графиков в порядке возрастания плотности.

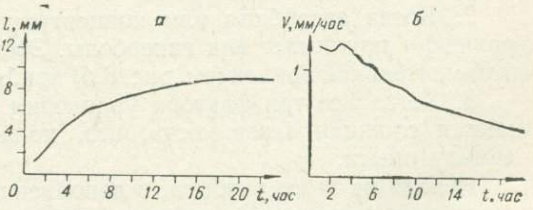


Рис. 6. Зона осадка HgJ_2.

а — зависимость передвижения зоны от времени; *б* — скорость передвижения.

возникает в ходе стягивания материала более широкой зоны. При этом плотные зоны становятся узкими, имеют прямые четкие границы (стадия уплотнения), а менее плотные остаются широкими и расплывчатыми, т. е. не достигают стадии уплотнения. По мере того, как основная зона начинает со временем ветвиться, приобретая сложные формы (стадия усложнения), развиваются структуры ответвлений, ритмических отложений и т. д.

Передвижение и расширение или уплотнение зоны осадка HgJ_2 обусловлено изменением концентрации взаимодействующих растворов. Градиент концентрации, возникающий при этом, изменяет скорость диффузии ионов Hg^{2+}, J^1 и $[HgJ_4]^{2+}$. Это в свою очередь изменяет направление роста зоны и скорость ее перемещения. Так как скорость переноса ионов J^{1-} больше, чем ионов $Hg^{\cdot\cdot}$, то первые оказываются в избытке и, диффундируя к зоне HgY_2, частично ее растворяют, образуя комплексный ион $[HgJ_4]^{2+}$. Данный процесс растворения и образования осадка приводит к видимому перемещению зоны осадка HgJ_2. Замедленная киносъемка дала возможность проследить скорость передвижения зоны и построить графики зависимости ее от времени. Передвижение зоны сначала происходит достаточно быстро, но затем замедляется и осуществляется фиксация зоны (рис. 6,*а*).

Теоретические исследования скорости миграции осадочно-хроматографических зон, проводимые японскими авторами [6], показали, что при хроматографировании веществ в системах с нелинейной изотермой адсорбции скорость митрации зон является величиной переменной. Длительное наблюдение за ходом эксперимента при помощи киносъемки подтвердило это предположение (рис. 6,*б*). Скорость перемещения зоны постепенно снижается, а вместе с тем меняется и характер ее кривой.

Д. А. Вяхиревым [1] было предложено следующее уравнение для скорости передвижения хроматографической зоны:

$$\omega = \frac{\alpha}{a/c},$$

где ω — скорость передвижения; α — скорость потока растворителя через хроматографическую колонку; a — адсорбция; c — равновесная концентрация. Сопоставляя это уравнение с кривой рис. 6,*б*, можно заметить следующее:

1. При $\frac{a}{c}$ = константе, уравнение представляет прямую линию. Кривая переходит в прямую линию через 10 *час*, то есть можно считать, что передвижение зоны прекращается и наступает относительное равновесие. Следовательно, для этого положения необходимы постоянная концентрация и адсорбция. Когда зона уже зафиксировалась на носителе и приобрела достаточно высокую плотность, она начинает действовать как барьер, не пропускающий диффундирующие к ней с двух сторон ионы. Наступает некоторое равновесное состояние.

2. Когда адсорбция или концентрация переменны, то зависимость в уравнении принимает вид гиперболы. Этому отвечает средний отрезок экспериментальной кривой (см. рис. 6,*б*) приблизительно в интервале 5—10 *час*.

3. Когда все три фактора уравнения α, a, c переменны, в уравнении имеется сложная зависимость, что, по-видимому, соответствует первому периоду опыта.

Исходя из этого разбора, в дополнение к ранее имеющимся сведениям о миграции зоны можно добавить следующее: кроме концентрации ионов, одним из основных факторов, обусловливающих это движение, является адсорбция, которая действует по-разному в разное время опыта, меняя, таким образом, скорость передвижения зоны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вяхирев Д. А. Хроматография в газовой фазе. — Автореф. дисс. на соиск. уч. степени доктора хим. наук. Саратов, 1960.
2. Ольшанова К. М., Копылова В. Д., Морозова Н. М. Осадочная хроматография. Изд. АН СССР, 1963.
3. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И., Лапин С. С. Об образовании жилоподобных и брекчиевидных форм минерализации вне трещин. «Геол. рудн. месторожд.», 1961, № 2.
4. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И. Сорбционные и хроматографические процессы при рудообразовании. «Коллоид. ж.», 1963, № 2.
5. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И. Стадии развития и типы бестрещинного жилообразования. «Геол. и геофиз», 1962. № 9.
6. Funakube E., Nagai T. «Theorie und Praxis der Säulenchromatographie», I, II. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1962, Bd 220, № 1/2.

УДК 541.18/543.544

П. И. КАУШАНСКАЯ, К. Н. ЗЕНКОВ

РОЛЬ ГРАВИТАЦИОННЫХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ПРЕОБРАЗОВАНИИ ЖИЛОВИДНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ЗОН

В ходе исследований по бестрещинному жилообразованию, проведенных в лаборатории экспериментального рудообразования Института геологии и геофизики СО АН СССР, выяснено, что бестрещинные жилы, представляющие собою хроматографические зоны, со временем меняют свое место и структуру, причем этот процесс развивается стадийно [6]. Опыты ставились в трехкамерном сосуде. Боковые камеры заполнялись реагентами, а средняя — песком или породой. Было замечено, что перемещение зоны осадка происходит не только в горизонтальном направлении от одной донорной камеры к другой, но и в вертикальном. С течением времени хроматографические зоны в носителе-песке, стоящие вертикально, наклоняются и даже ложатся, приобретая перпендикулярное положение. Этот процесс исследовался нами специально с целью выяснения роли гравитационных и гидродинамических эффектов в динамике сорбционной зоны.

Следующая серия экспериментов велась в той же установке, только в камерах разной глубины (15, 25, 50, 85 *мм*). Кроме однородных носителей, были применены также носители, состоящие из слоев песка разной зернистости. Дифференциация раствора, пропитывающего носитель, измерялась с помощью электропотенциалов по предложенной нами методике [2], основанной на потенциометрической схеме. Для этого в направлении диффузии в крышку экспериментальной камеры был вмонтирован ряд электродов, расположенных по одной линии и пропущенных внутрь носителя через стенки камеры на разные глубины (3, 25, 35, 45 *мм*). Процесс изучался во времени при помощи составления кинограмм (рис. 1), полученных на установке МКУ-1 Б. А. Галкиным. Эксперименты проводились с применением солей HgJ_2 и PbJ_2.

Результаты показали, что влияние гравитационного эффекта состоит в том, что зона осадка в крупных песках всегда стремится повернуться перпендикулярно силе тяжести. Это явление тем резче выражено, чем больше глубина препарата, т. е. чем больше возможности в дифференциации растворов в его пределах (рис. 2). Вместе с тем решающее для положения зоны влияние гравитации сказывается не сразу. Сначала зона осадка формируется перпендикулярно направлению диффузии, а затем под влиянием гравитационных и гидродинамических эффектов она начинает поворачиваться, стремясь расположиться параллельно потоку диффузии и перпендикулярно направлению силы тяжести. Во всех случаях, когда зона осадка развивается сразу к направлению потока диффузии и перпендикулярно силе тяжести, никаких поворотов не происходит. Как уже отмечалось, угол поворота зоны осадка растет по мере увеличения глубины препарата (рис. 2, 3). В течение опыта изменение угла поворота зоны осадка описывается сложной кривой (рис. 4). В литературе [1, 8] отмечалось, что процесс образования осадка зависит от направления силы тяжести. В частности, рентгенограммы осадков HgJ_2 и PbJ_2 показали, что раз-

мер кристаллов в процессе образования хроматограммы в колонке увеличивается сверху вниз. На гравитационное расслоение влияет молекулярный вес как рабочих растворов, так и продуктов реакции, в том числе полученных при растворении и перекристаллизации во время процесса осадочной сорбции. Это расслоение отчетливо выявляется путем измерения электропотенциалов на разных глубинах. В частности, во время образования осадочной зоны PbJ_2 наблюдается, что ионы свинца в растворах, пропитывающих песок, диффундируют в нижнюю область препарата, а ионы иода—в верхнюю. В результате со временем происходит накопление йода (молекулярный вес KJ 166) наверху, а свинца (молекулярный вес $Pb(NO_3)_2$ 331) внизу. Зона осадка в верхней части оказывается расположенной ближе к раствору $Pb(NO_3)_2$, а в нижней — к KJ, т. е. приобретает наклонное положение (см. рис. 2). К. М. Ольшанова [5], описывая факторы, обусловливающие изменения хроматографической зоны HgJ_2, также отмечает, что диффузия ионов йода протекает по вертикали в двух направлениях, а диффузия ионов ртути и комплекса $(HgJ_4)^{2+}$ — преимущественно вниз по колонке.

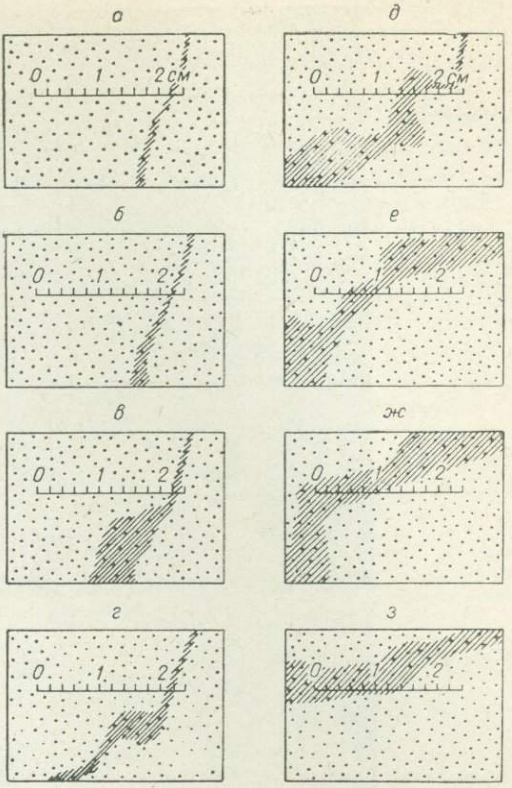


Рис. 1. Кинограмма, отражающая изменение места и структуры зоны осадка HgJ_2 во времени. Продолжительность опыта 8 *час* (интервалы между кадрами — 1 *час*).

В крупнопористых средах (песок) перераспределение зоны осадка идет достаточно быстро, в средах со средней и малой пористостью (песчаники и сланцы) она остается почти неизменной в тех же условиях. Не наблюдается перераспределения зоны осадка и в коллоидах, представляющих тонкопористые среды. В воде вместо поворота зоны происходит беспорядочное расслоение кристаллов. Следовательно, переотложение, миграция и поворот хроматографической зоны возможны лишь в достаточно пористой среде.

Описанные результаты экспериментов, а также известный факт смещения, ускоряемого с ростом скорости фильтрации хроматографических зон, полученных путем фильтрации, свидетельствуют о немаловажной роли в этих явлениях гидродинамических особенностей поровой жидкости и ее взаимодействий со слабозафиксированной на носителе солевой пленкой. Обособление в открытых поровых пространствах растворов, содержащих более легкие компоненты, от растворов, содержащих более тяжелые компоненты, ведет к сложному гидродинамическому перераспределению тяжелых и легких растворов. В свою очередь, это влияет на диффузионный перенос, поскольку наряду с диффузией между камерами с рабочими растворами развивается диффузия между реагентами из более тяжелых и более легких растворов. Все это и оказывает влияние на динамику развития хро-

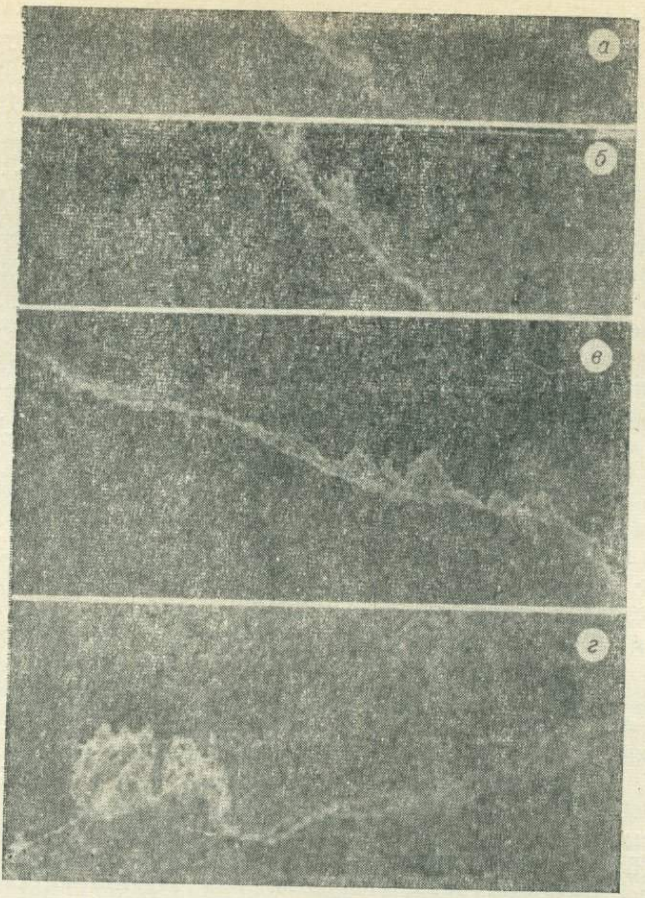


Рис. 2. Влияние высоты слоя-носителя (песок) на расположение зоны осадка PbJ_2.

Высота слоя, *мм*: *а* — 15; *б* — 25; *в* — 50, *г* — 85.

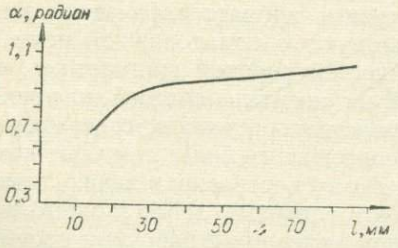


Рис. 3. Зависимость угла поворота зоны осадка HgJ_2 от высоты слоя-носителя.

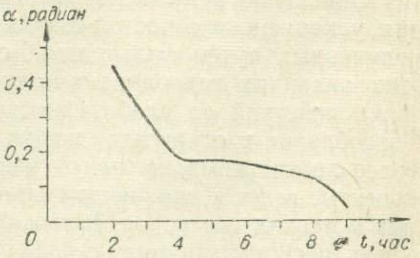


Рис. 4. Зависимость угла поворота зоны осадка от времени.

матографических зон в крупнопористых носителях. В тонкопористых носителях, где свободный поровый раствор мало развит, а в основном происходит пленочное перемещение жидкости, подобный гравитационный гидродинамический эффект развивается с трудом и не играет никакой роли.

В работе [6] было показано, что миграция зоны происходит до стадий окончательного завершения осадка, затем зона приобретает стационарное положение. Это остается справедливым и для данных опытов. После наступления стадии закрепления осадков гравитационное перераспределение зоны не происходит даже в крупных носителях. Вместо этого при добавлении свежих растворов образуется новая зона, способная к гравитационному перераспределению.

Физические свойства среды, характеризующие гидродинамику процесса, определяются критерием Прандтля. Последний представляет собою отношение между двумя коэффициентами молекулярного переноса

$$Pr = \frac{\nu}{D},$$

где ν — вязкость, для воды $\cong 10^{-2}$ *см²/сек*, D — коэффициент диффузий ионов в водных растворах $\cong 10^{-5}$ *см²/сек*, для воды $Pr \cong 10^3$. Высокое значение числа Прандтля для воды и водных растворов физически выражает тот факт, что и при малых значениях чисел Рейнольдса конвективный перенос вещества в жидкости преобладает над молекулярным. Молекулярная диффузия растворенных компонентов происходит столь медленно, что даже при малых скоростях течения перенос вещества движущейся жидкости начинает преобладать над молекулярной диффузией [7]. Конвективная диффузия вещества в жидкости, т. е. перенос вещества в движущейся жидкости, обусловлен двумя совершенно различными механизмами. Во-первых, при наличии разности концентрации в жидкости возникает молекулярная диффузия, во-вторых, частицы вещества, растворен-

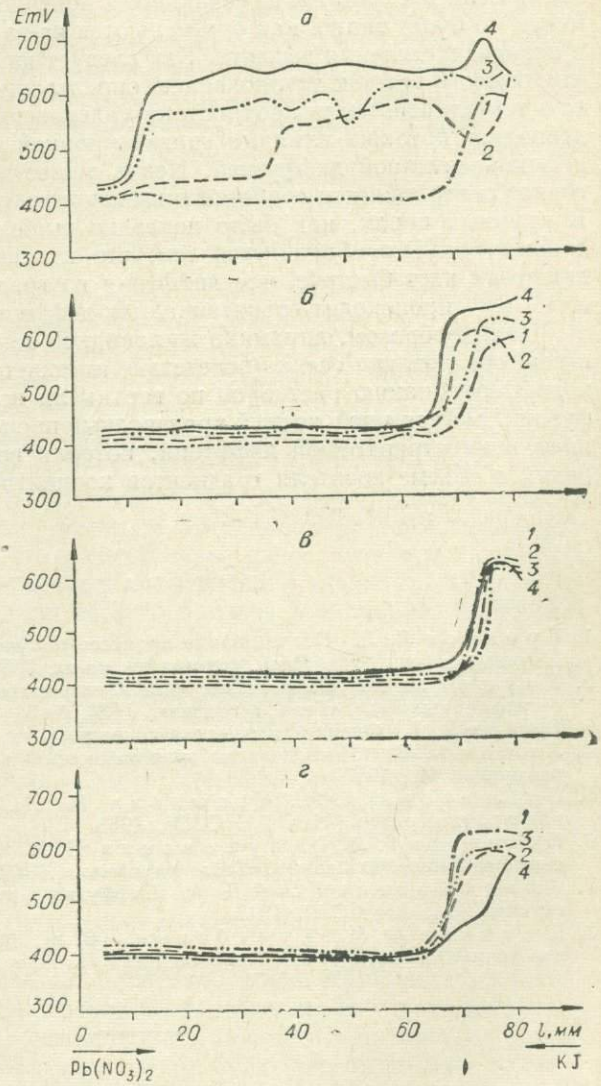


Рис. 5. Гравитационное расслоение растворов KJ и $Pb(NO_3)_2$.

Измерение электропотенциалов на разных глубинах, *мм*; *а* — 3; *б* — 25; *в* — 35; *г* — 45. — *1* начало опыта; *2* — через 7 суток; *3* — 14 суток; *4* — 21 сутки.

ного в жидкости, увлекаются последней и переносятся вместе с ней [3].

В наших опытах в связи с перемещением и растворением вещества меняются градиенты концентрации и образуются конвективные токи, диффузионные противотоки, т. е. на диффузионный процесс накладывается гидродинамический процесс. Благодаря гравитационному расслоению растворов образуется конвективная гравитационная диффузия [4], вызывающая перенос вещества по вертикали, что, как отмечалось выше, создает движение одного вещества вниз, другого—вверх. Термодинамической движущей силой переноса является в нашем случае градиент концентрации по вертикали при наличии концентрационного градиента по горизонтали. Иными словами, здесь имеются две формы движения вещества: по градиенту концентрации и по гравитационной составляющей. Концентрация является функцией времени. Если рассматривать начальное и конечное положения зоны в эксперименте, то будет видно, как они меняются из-за гравитационного разделения и перераспределения веществ. Как следует из экспериментов, такое движение веществ ведет к установлению определенного равновесия, достигаемого в том случае, когда противотоки уравновешиваются. К этому движению добавляется также влияние гравитационной составляющей, представленной конвективной диффузией. Центр тяжести растворенных молекул обгоняет центр тяжести сорбированных, приводя к перестройке зоны осадка. В крупных порах, как было показано выше, процесс протекает намного динамичнее. Это объясняется тем, что в данных условиях конвективная диффузия идет быстрее, чем диффузия по градиенту концентрации, вследствие чего происходит гравитационная дифференциация растворов (рис. 5.).

Таким образом, динамика жиловидной зоны осадка отражает два процесса: образование осадка вследствие имеющегося градиента концентрации и дифференциацию растворов по вертикали вследствие конвективной диффузии. Имеется еще и третий производный процесс, обусловленный наложением концентрационной диффузии, которая возникает в результате изменения в объеме носителя градиентов концентрации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуманов Л. Л. Исследование процесса получения осадочной хроматограммы Научные работы студ. Моск. фармацевт. ин-та, 1957, вып. 1.
2. Каушанская П. И. Изменение электропотенциалов в местах формирования бестрещинных жил. «Геол. и геофиз»., 1963, № 6.
3. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, 1959.
4. Лыков А. В. Исследование гравитационной термодиффузии в молекулярных растворах. М., 1957.
5. Ольшанова К. М., Копылова В. Д., Морозова Н. М. Осадочная хроматография. Изд. АН СССР, 1963.
6. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И. Стадии развития и типы бестрещинного жилообразования. «Геол. и геофиз».», 1962, № 9.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. АН СССР, 1947.
8. Шемякин Ф. М., Кулебакина В. В., Медведева Н. К. Осадочная хроматография в гелях. Ионообменная технология. М., «Наука», 1965.

УДК 550.41

Ф. А. ЛЕТНИКОВ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПАМЯТЬ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕЕ В ГЕОЛОГИИ

Понятие о «молекулярной памяти» (МП) развилось за последние годы в тех науках, которые изучают продукты реакций, протекающих при сравнительно высоких температурах и давлениях. В целом ряде исследований все больше внимания отводится выяснению вопроса влияния предыстории того или иного соединения на его физические и химические свойства. В настоящее время вполне определенно можно утверждать, что в каждом соединении закодирована «память» о тех условиях, при которых оно формировалось.

Сила этой «памяти» зависит от многих факторов. Рассмотрим из них основные.

Суть обсуждаемого явления заключается в следующем. Как известно, при формировании любых систем в них реализуются связи дальнего и ближнего порядков, причем сила этой связи находится в прямой функциональной зависимости от условий, в которых эта система существует. Если же система начнет переходить с более высокого термодинамического уровня на более низкий, то в ней силы дальнего порядка могут исчезнуть, а ближнего — разрушиться и исчезнуть лишь частично. При стабилизации такой системы конечные продукты ее будут содержать в себе определенное число молекул, обладающих связью, присущей тому высокому термодинамическому уровню, на котором система находилась ранее. И чем больше сила этой связи, тем прочнее закодирована в соединении «память», легче ее обнаружить современными методами исследования и, естественно, более полной будет информация, полученная при этом.

Степень сохранности МП зависит от многих факторов, и прежде всего от скорости перехода с высоких на низкие термодинамические уровни, от величины температур и давлений, которые испытывала система, и от прочности связи, возникшей при этом. Последнее обстоятельство имеет одно из решающих значений. Если связь будет непрочной, то и МП будет очень мала. Поэтому, выбирая объекты для исследования МП, лучше остановиться на соединениях с наибольшими энергиями связи между составляющими его структурными единицами. Так, наиболее прочно МП может быть закодирована в окислах, силикатах, фторидах и менее — в сульфидах, арсенидах, селенидах, теллуридах. Не меньшее значение для сохранения МП имеет скорость стабилизации системы. При медленном эволюционном пути перехода системы на низшие термодинамические уровни МП будет сохраняться слабее, и наоборот, быстрый переход предопределяет ее хорошую сохранность. Если расплав, сформировавшийся при высоких температурах и давлениях, разделен на две части и одна из них будет переохлаждена до стекла, а вторая медленно закристаллизуется до минерала, то у стекла МП сильнее, чем у минерала.

К процессам, уничтожающим МП, можно отнести перекристаллизацию, переотложение с предварительным растворением и упругие деформации, накладывающиеся на минералы и породы.

Как ни парадоксально звучит это, но предварительный материал, полученный в нашей лаборатории, дает основание предполагать, что некоторые минералы хранят МП о свойствах (в частности, pH) растворов, из которых они кристаллизовались. Например, два образца кварца, химически чистых и сформировавшихся при одинаковых P и T, но при разных pH среды, несут МП об этой среде, что, в частности, выражается в различии pH их суспензий.

Наибольшее число фактов по фиксированию МП относится к стеклам и силикатам. Исключительно интересны в этом отношении исследования Г. А. Рашина [3], уделившего большое внимание вопросу кристаллизационной «памяти» силикатных расплавов и детально рассмотревшего формы преемственности между строением расплавов и структурами силикатов.

Большая работа, проведенная В. А. Флоринской и Р. С. Печенкиной [5], позволила сделать вывод о резкой зависимости характера продуктов расстекловывания не только от состава стекла, но и от его предыстории. Изучая инфракрасные спектры исходных и закристаллизованных петалитовых стекол, В. А. Флоринская [4] пришла к заключению, что выкристаллизовываются те кристаллы, зародыши которых существовали в исходном стекле. Здесь же она подчеркивает, что тип решетки кристаллитов определяется составом и т е п л о в ы м п р о ш л ы м.

Т. Д. Андрюхина [1] обнаружила зависимость между изменением плотности и скоростью охлаждения стекол. Ей удалось выразить аналитически скорость потери МП стеклом.

Подобных фактов можно привести множество, и все они неизменно указывают, что решающее значение на свойство конечных продуктов процесса имеет их предыстория.

Скудность данных по МП растворов заставила нас вплотную заняться этим вопросом. Исходя из термодинамических и структурных характеристик водных растворов, логично было полагать, что МП их слаба и быстро теряется. Но первые эксперименты, проведенные нами, показали, что это далеко не так. Предварительно нагретая до критической области и затем охлажденная до стандартных условий вода обладает большей растворяющей способностью, чем вода ненагревшаяся. Это позволяет поставить под сомнение многочисленные опытные данные по растворимости минералов в водных растворах, когда изменения начинались при стандартных условиях и кончались областью более высоких температур. В природе мы имеем обратный путь развития гидротермального процесса: от более высоких температур к низким, в этих условиях раствор может хранить МП о высоких температурах и давлениях и вследствие этого он может быть при низких температурах более агрессивен, чем ненагревшийся раствор. Полученные нами предварительные данные по гистерезису между прямым и обратным ходом растворимости минералов в воде позволяют считать, что ювенильные воды при прочих равных условиях будут более агрессивны, чем метеорные при тех же P и T. Более детально этот вопрос будет рассмотрен в другой статье, излагающей результаты наших экспериментов.

В геологической литературе почти нет сведений о МП минералов. Нами совместно с А. В. Красильниковой и М. Я. Кацем [2] был тщательно отобран и изучен кварц из пород различного генезиса: эклогитов, гнейсов, гранитов, пегматитов, грейзенов и кварцевых жил. При отборе проб под бинокулярной лупой главное внимание уделялось чистоте материала, который затем просматривался в иммерсионной жидкости под микроскопом. Из пробы исключались зернышки с дефектами, твердыми и газово-жидкими включениями. Плотность кварца определялась на градиентной трубке, измерения проводились в смеси бромоформа и спирта при градиенте температуры 1,25 *град/см*. Использовался кварцевый репер с плотностью

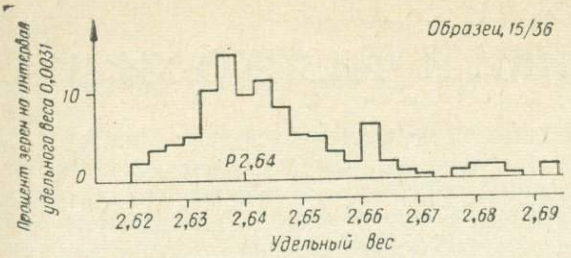


Рис. 1. Гистограмма распределения удельного веса кварца из эклогитов (оз. Кумды-Куль, Кокчетавская глыба).

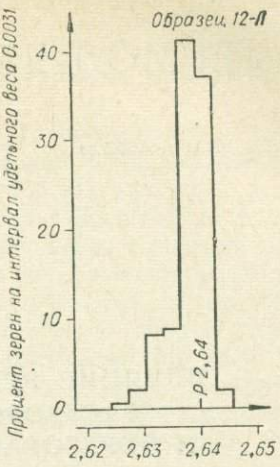


Рис. 2. Гистограмма распределения удельного веса кварца из среднезернистых гранитов (Боровский массив, Северный Казахстан).

2,647 *г/см*³. Погрешность измерения каждого зерна →0,001 *г/см*³. Каждое измерение кривой распределения проводилось на 70 зернах (→5 *мг*). По результатам измерений строились гистограммы распределений зерен кварца по плотности, выраженные в процентах на интервал плотности 0,0031 *г/см*³.

Поскольку детально результаты этих исследований изложены в отдельной статье [2], , здесь мы остановимся на одном частном выводе. Если рассматривать гистограммы распределения плотностей кварцев из гранитов и эклогитов (рис. 1 и 2), то отчетливо видно их существенное различие. Плотность кварца из эклогитов прослеживается до 2,7, а у гранита до 2,654. Гистограмма кварца из эклогита фиксирует степень МП о тех высоких давлениях и температурах, в которых формировалась эта порода. Более того, растянутая и затухающая вправо гистограмма на рис. 1 говорит о длительности и сложности процесса формирования эклогита, претерпевшего прогрессивный и регрессивный метаморфизм.

Гистограмма распределения плотностей кварца из гранатов указывает, что расплав, из которого он кристаллизовался, формировался при более низких P и T по сравнению с эклогитом. Небольшой интервал распределения плотностей кварца из гранита, возможно, указывает на одноактность процесса образования его из расплава и узость физико-химических условий, в которых имела место кристаллизация.

Путем замера плотностей кварца из пород различного генезиса нам, по-видимому, удалось зафиксировать МП об условиях его образования.

К числу других методов исследования МП можно отнести определение теплот растворения, микротвердости, общей растворимости, ЯМР, ЭПР и т. д.

Полученные таким путем данные могут существенно помочь при анализе геологических процессов формирования горных пород и руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрюхина Т. Д. Зависимость плотности стекла от теплового прошлого. Сб. «Стеклообразное состояние». М., «Наука», 1965.
2. Кац М. Я., Летников Ф. А., Красильникова А. В. О вариации плотности кварца из пород различного генезиса (в печати).
3. Рашин Г. А. Минералообразование в основных и ультраосновных силикатных расплавах. Докт. дисс., МГУ, 1965.
4. Флоринская В. А. Изучение строения стекла различными физическими методами. Сб. «Стеклообразное состояние», М., «Наука», 1965.
5. Флоринская В. А., Печенкина Р. С. Исследование продуктов кристаллизации стекол. Сб. «Стеклообразное состояние». Изд. АН СССР, 1960.

ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И ФИЗИКО-ХИМИИ

УДК 550.41 + 553.061.13

А. Л. ПАВЛОВ

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА КИСЛОТНОСТИ-ЩЕЛОЧНОСТИ РАСТВОРОВ НА МИГРАЦИЮ ЭЛЕМЕНТОВ И ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Гидротермальные рудные месторождения представляют закономерный результат развития определенных флюидных динамических систем, которые характеризуются соответствующими режимами энергомассопереноса, химическими условиями переноса и отложением вещества. Следовательно, на общее течение всех этих процессов влияют как внешние условия (состав пород, температурное поле, химизм поровых растворов и др.), так и внутренние, связанные с развитием данной рудообразующей динамической системы. Изменения, происходящие в последней в результате эволюции раствора, его взаимодействия с вмещающими породами, отложения и переотложения минерального вещества и т. д., тесно взаимосвязаны и взаимозависимы. Например, изменение *pH* раствора ведет к преобразованию целого ряда других параметров (активности ионизированных частиц, солевому составу раствора и т. п.) системы. Все это можно рассматривать как определенную саморегуляцию системы, характеризующую закономерные связи всех параметров, обусловливающих ее развитие во времени и пространстве.

Среди этих параметров одним из главнейших является кислотность-щелочность среды, ее окислительно-восстановительный потенциал и активность компонентов раствора, что подчеркнуто в работах Д. С. Коржинского [5, 6, 7].

Изучая физико-химические условия переноса и отложения вещества в водных системах, автор провел термодинамический анализ миграции элементов и ряда их комплексов в зависимости от кислотности-щелочности среды и их активности. До настоящего времени в литературе встречались лишь единичные расчеты, касающиеся поведения отдельных элементов в гидротермальных системах. Нами проведены расчеты для ряда элементов и их кислородных комплексов, имеющих первостепенное значение при интерпретации генетических вопросов рудных месторождений различного профиля. Первая серия расчетов позволила составить две геохимические таблицы, отражающие поведение минералообразующих элементов в зависимости от кислотности-щелочности изучаемой системы. Вторая серия расчетов, касающаяся совместной миграции элементов тяжелых металлов с серой, способствовала выявлению, с одной стороны, полей их совместной миграции, а с другой — причин, приводящих к осаждению сульфидов.

При этих расчетах применялась методика, не только широко известная в физико-химической, химической и геологической литературе [3, 9, 10, 11, 15, 16, 18], но и малоизвестная в геологии методика расчета целого ряда параметров системы, имеющих важное значение в теории рудообразования.

Основная задача данной работы состоит в том, чтобы выяснить влияние эволюции режима кислотности-щелочности растворов на их металлогеническую специализацию, приводящую к образованию тех или иных рудных месторождений с соответствующей зональностью, и показать, что именно кислотность-щелочность водной системы определяет набор ионизированных частиц раствора, который непрерывно меняется при самопроизвольной эволюции системы в сторону увеличения или уменьшения *pH* и отчасти *Eh*.

В целом развитие флюидной динамической системы, с которой тесно связано образование гидротермально-метасоматических месторождений, представляется автору как результат работы механизма саморегуляции, определяющего направление течения химических процессов. Прежде всего это касается изменения величины активности водородных ионов (*pH*), играющей первостепенную роль в развитии флюидной динамической системы, и в первую очередь «учитываемой» механизмом саморегуляции. Именно концентрация водородных ионов характеризует типы ионизации соединений в растворах и устойчивость ионизированных частиц в определенном интервале значений *pH*. Помимо этого, от кислотности-щелочности системы зависит ход химических реакций, продукты которых (парагенезисы минералов) указывают нам направление развития саморегулирующихся процессов природных систем.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Миграционная способность элементов тесно связана с типами ионизации соединений и зависит прежде всего от кислотности-щелочности рудообразующих растворов.

Для случая, когда в гидротермальном растворе отсутствуют анионы-комплексообразователи и другие анионы, способствующие либо ионизации соединений, либо осаждению металлов (например, в виде сульфидов, карбонатов, силикатов и др.), сведения о миграционной способности элементов могут быть получены при расчете функциональных зависимостей между кислотностью-щелочностью раствора (*pH*) и активностью ионов металлов ($a_{Me^{n+}}$) в водной среде. Подобные расчеты для некоторых гидроокисей металлов частично выполнены И. П. Онуфриенок и несколько дополнены А. И. Перельманом [14].

Нами были рассчитаны *pH* гидрато- и частично окислообразования для 70 ионизированных частиц. Эти расчеты подтвердили, что перенос металлов в ионизированном состоянии тесно связан с кислотностью-щелочностью среды и что максимальная активность ионизированных частиц может быть достигнута при определенном значении *pH*. Использовалась методика расчета уравнений *pH*-гидратообразования при 25°С и давлении 1 *атм* [9, 18 и др.]. Ее сущность заключается в следующем.

Равновесие растворимости гидроокислов может быть представлено в виде

$$Me(OH)_z \rightleftarrows Me^{+z} + z \cdot OH^-, \qquad (1)$$

где Me^{+z} — катион металла валентности z. Поэтому произведение растворимости L представляется как произведение активностей ионизированных частиц реакции (1)

$$L = a_{Me^{+z}} \cdot a^{z}_{OH^-}. \qquad (2)$$

Выразив активность ионов OH^- через константу диссоциации воды K_W и активность ионов водорода и пролагорифмировав полученное уравнение, находим, что

$$pH = -\lg a_{H^+} = \frac{1}{z}\lg L - \lg K_W - \frac{1}{z}\lg a_{Me^{+z}}. \quad (3)$$

Однако расчеты по уравнению (3) могут производиться тогда, когда известны произведения растворимостей гидроокисей. При высокой их растворимости эти расчеты усложняются и подобную зависимость приходится вычислять по величине растворимости гидроокисей в воде по методике, описанной Л. Полингом [16, стр. 376]. Рассмотрим ее на примере расчета произведения растворимости L гидроокиси натрия.

Известно [19], что растворимость NaOH в воде при 25° составляет 1130 *г* на 1000 *г* воды. Значит, для интересующего нас случая растворимость составляет 1130/40,07 или 28,21 *моль/л* (40,07 — молекулярный вес NaOH). Молекула NaOH диссоциирует на один ион Na^+ и один ион OH^-. Следовательно, концентрации ионов

$$[Na^+] = 28{,}21; \quad [OH^-] = 28{,}21.$$

Отсюда произведение растворимости

$$L = 795{,}8 \text{ или } L = 10^{2{,}9}.$$

Подставляя полученную величину в уравнение (3), находим, что

$$pH = 2{,}9 + 14{,}0 - \lg a_{Na^+} = 16{,}9 - \lg a_{Na^+}. \quad (4)$$

Описываемая методика расчета применима для интересующих нас целей лишь тогда, когда известны либо произведения растворимостей гидроокисей, либо величина их растворимости в воде. Когда же для ряда гидроокислов такие величины отсутствуют, расчет функциональных зависимостей между активностью ионов металлов и pH среды может быть произведен с применением изохоро-изотермических потенциалов (ΔF°) равновесных реакций и их констант равновесия (K), которые определяются согласно следующим уравнениям (3):

$$\Delta F^\circ_{\text{реакции}} = \sum \Delta F^\circ_{\text{продуктов реакции}} - \sum \Delta F^\circ_{\text{реагирующих веществ}}; \quad (5)$$

$$\Delta F^\circ = -1{,}3643 \lg K \text{ (для } t = 25^\circ\text{C)}. \quad (6)$$

Рассмотрим данный метод на примере расчета зависимостей pH — активность металлического катиона для гидроокиси трехвалентного кобальта, равновесие которого с ионизированными частицами в воде представляется в виде

$$Co(OH)_3 = Co^{+3} + 3OH^-; \quad (7)$$

$$\Delta F^\circ = 58{,}72 \text{ } ккал/моль; \quad K = 10^{-43{,}04}.$$

В свою очередь уравнение константы равновесия реакции (7) записывается следующим образом:

$$K = \frac{[Co^{+3}] \cdot [OH^-]^3}{[Co(OH)_3]}. \quad (8)$$

Так как активности твердых веществ реакции и воды постоянны и близки к единице (3), то подставим в уравнение (8) числовые значения K и $[Co(OH)_3]$ с заменой $[OH^-]$ через константу диссоциации воды ($K_W = 10^{-14}$) и $[H^+]$, пролагарифмируем и найдем, что

$$pH = -0{,}35 - 0{,}33 \lg a_{Co^{+3}}. \quad (9)$$

Подобная методика применена нами для выявления функциональных зависимостей с кислотностью-щелочностью среды таких ионов, как

$$CO^{+3},\ La^{+3},\ Mn^{+3},\ Sn^{+2},\ U^{+2},\ U^{+3},\ U^{+4},\ Cl^{+3}\ \text{и др.}$$

Наконец, в случае, когда отсутствуют и величина произведения растворимости гидроокиси металла, и его растворимость, и изохоро-изотермический (для 25° изобаро-изотермический) потенциал, но имеются величины свободных энергий окислов и ионизированных частиц, функциональная зависимость между *pH* среды и активностью положительных ионов может быть определена аналогично вышеприведенному расчету. Проиллюстрируем это на примере с окислом железа.

$$Fe_2O_3 + 3H^+ = 2Fe^{+3} - 3OH^-; \qquad (10)$$

$$\Delta F^\circ = 59{,}25\ \textit{ккал/моль};\ K = 10^{-43{,}4}.$$

$$K = \frac{[Fe^{+3}]^2[OH^-]^3}{[H^+]^3}. \qquad (11)$$

После подстановки вместо $[OH^-]$ величины $K = 10^{-14}$ и $[H^+]$ и последующего логарифмирования находим, что

$$pH = -0{,}23 - 0{,}33 \lg a_{Fe^{+3}}. \qquad (12)$$

Правда, расчеты подобного рода дают несколько заниженные величины *pH* по сравнению с вычислениями *pH* гидратообразования с применением произведения растворимости (для Fe^{+3} уравнение *pH* гидратообразования имеет вид: $pH = 1{,}3 - 0{,}33 \lg a_{Fe^{+3}}$, но характер зависимости остается прежний, а получаемые величины достаточно близки между собой.

В случае, если возможно изменение валентности, то характер равновесия (на примере с молибденом) приобретает вид

$$Mo^{+3} + 3OH^- = MoO_3 + 3H^+ + 3e^-; \qquad (13)$$

$$\Delta F^\circ = -35{,}36\ \textit{ккал/моль};\quad K = 10^{25{,}92}.$$

Отсюда уравнение зависимости образования окиси молибдена будет представлено следующим выражением:

$$pH = 2{,}67 - 0{,}17 \lg a_{Mo^{+3}}. \qquad (14)$$

Таким образом, для общего случая *pH* гидрато- и окислообразования уравнение может быть записано

$$pH = n - \frac{1}{z} \lg a_{Me^{+z}}, \qquad (15)$$

при этом *n* для случаев с гидратами окислов металлов не что иное, как

$$n = \frac{1}{z} \lg L - \lg K_W. \qquad (16)$$

В табл. 1, рассчитанной для условий, близких к стандартным ($t = 25°$, $P = 1$ *атм*), величины *n* расположены в порядке повышения щелочности и выражают собой величину *pH* начала выпадения гидроокислов (окислов) металлов при активности металлических ионов, равной единице. Для некоторых элементов *n* может выходить за пределы возможных значений реальных систем (т. е. быть меньше —2,0 и больше 16,0). Поэтому в таких случаях мы должны говорить о тенденции изменения активности катионов металлов при *pH*, выходящих за реальные пределы.

Полученное при этом расположение элементов представляет собой геохимический ряд кислотности главных элементов, характеризующих устой-

чивость катионов в растворах определенной кислотности-щелочности. В общем случае величина n характеризует pH системы, при которой данный элемент достигает максимальной активности. Дальнейшее увеличение щелочности системы будет приводить к падению активности элемента в растворе. Принимая во внимание выводы ряда исследователей [3, 9] о том, что в гидротермальных и других растворах активность металлического иона менее 10^{-6} —10^{-8} не имеет смысла, нами была рассчитана граница pH образования гидроокиси при активности катиона 10^{-6}. Полученная величина n_1 (см. табл. 1) указывает на верхнюю границу кислотности-щелочности раствора, в котором возможен перенос металлов в растворенном состоянии. Если $n_1 > 16$, то рассматриваемый элемент может находиться в растворенном состоянии в реальных системах при любой степени кислотности-щелочности раствора. Когда же $n_1 < -2$, то элемент в реальных системах в растворе практически отсутствует. Используя табличные данные,

Таблица 1

Геохимическая миграция элементов в катионной форме в водных растворах ($t = 25°C$, $P = 1 атм$)

Элемент	$\frac{1}{z}$	n	n_1	Элемент	$\frac{1}{z}$	n	n_1
Si^{+4}	0,25	—28,4	27,15	Be^{+2}	0,5	4,73—4,78	7,73—7,78
Te^{+3}	0,33	—3,62	—1,62	Be_2O^{+2}	0,5	4,8	7,8
Au^{+3}	0,33	—1,02	0,98	Lu^{+2}	0,5	5,00	8,00
AsO^{+}	1,	—1,0	5	Gd^{+3}	0,33	5,04	7,04
TiO^{+2}	0,5	—1,0	2,0	Mn^{+2}	0,5	5,06	8,06
Co^{+3}	0,33	—0,35	1,65	Ib^{+3}	0,33	5,12	7,12
Ti^{+4}	0,25	0,0	1,5	Er^{+2}	0,33	5,14	7,14
Sn^{+4}	0,25	0,0	1,5	Ho^{+3}	0,33	5,15	7,15
Sb^{+3}	0,33	0,2	2,2	Eu^{+3}	0,33	5,15	7,15
Nb^{+3}	0,33	0,26	2,26	Tb^{+3}	0,33	5,23	7,23
Ti^{+3}	0,33	0,66	2,66	Lu^{+3}	0,33	5,33	7,33
Sn^{+2}	0,5	0,75	3,75	Sm^{+3}	0,33	5,37	7,37
Te^{+4}	0,25	0,96	2,46	Co^{+2}	0,5	5,4	8,4
Hg^{+2}	0,5	1,0	4,0	Zn^{+2}	0,5	5,56	8,56
ZrO^{+2}	0,5	1,0	4,0	T^{+3}	0,33	5,84	7,84
Zr^{+4}	0,25	1,22	2,72	Nd^{+3}	0,33	6,03	8,03
Fe^{+3}	0,33	1,3	3,3	Cd^{+2}	0,5	6,07	9,07
Th^{+4}	0,25	1,5	3,0	Ag^{+1}	1	6,29	12,29
Pt^{+2}	0,5	1,5	4,5	Pb^{+2}	0,5	6,5	9,5
HfO^{+2}	0,5	1,5	4,5	Fe^{+2}	0,5	6,56	9,56
Mn^{+3}	0,33	1,88	3,38	Pr^{+3}	0,33	6,64	8,64
Ga^{+3}	0,33	1,9	3,4	UO_2^{+2}	0,5	6,65	9,65
Pd^{+2}	0,5	2,0	5,0	La^{+3}	0,33	7,01 (7,84)	9,01 (9,84)
BiO^{+}	1,0	2,0	7,0	Ni^{+2}	0,5	7,09	10,09
Hg_2^{+2}	0,5	2,45	5,45	U^{+3}	0,33	7,64	9,64
U^{+4}	0,25	2,49 — 2,75	3,99—4,25	Ce^{+3}	0,33	7,71	9,71
Mo^{+3}	0,17	2,67	3,69	Mg^{+2}	0,5	8,37	11,37
V^{+3}	0,33	2,97	4,97	TeO^{+2}	0,5	8,5	11,5
In^{+3}	0,33	3,0	5,0	Ca^{+2}	0,5	11,37	14,37
SbO^{+}	1	3,0	9,0	Sr^{+2}	0,5	12,06	15,06
VO^{+2}	0,5	3,07	6,07	Ba^{+2}	0,5	13,22	16,22
Al^{+3}	0,33	3,24	5,24	Tl^{+1}	1	14,52	20,52
Bi^{+3}	0,33	3,88	5,88	Li^{+1}	1	15,46	21,46
Cr^{+3}	0,33	3,94	5,94	K^{+1}	1	16,64	22,64
Cr^{+2}	0,5	4,15	7,15	Cs^{+1}	1	16,67	22,67
Cu^{+2}	0,5	4,17	7,17	Na^{+1}	1	16,9	22,9
Sc^{+3}	0,33	4,67	6,67				

Примечание. Исходные термохимические константы взяты в литературных источниках (2, 4, 8, 10, 14, 18, 19).

можем для любого из вышеперечисленных элементов написать уравненго функционально связывающее активность иона в растворе и величину pH ед гидролиза. Так, для двухвалентного железа подобное уравнение имеет ви

$$pH = 6{,}56 - 0{,}5 \lg a_{Fe^{+2}}. \quad (17)$$

Предполагая, что для минералообразующих растворов активность ионов металлов не имеет смысла при величинах менее 10^{-6}*, находим величину pH, которая равна 9,56. Полученные результаты показывают, что перенос истинными растворами ионов двухвалентного железа может происходить в широком интервале pH, но не превышающем величину 9,56. В свою очередь, для ионов трехвалентного железа этот интервал по pH ограничивается величиной 3,28.

Такие элементы, как Li^+, K^+, Cs^+ и Na^+, находятся в растворенном состоянии практически при любых реальных значениях pH. Но чем выше щелочность системы, тем выше будет их активность.

Таким образом, в растворах перенос металлов в катионной форме тесно связан с кислотностью-щелочностью системы. При прочих равных условиях кислые растворы характеризуются большим набором растворенных элементов, нежели щелочные. С ростом кислотности раствора увеличивается концентрация элементов, с ростом щелочности она падает. Более того, расположение элементов по величинам их pH гидратообразования отражает общую тенденцию увеличения активности катионов при повышении щелочности и представляет собой ряд кислотности элементов в зависимости от кислотности-щелочности среды.

Полученные результаты подтверждают положение А. Е. Ферсмана** о том, что основной порядок миграции гидроокисей элементов тесно связан с величиной pH, величиной валентности и радиусом ионов. В то же время геохимический ряд активности катионов в общем виде совпадает с рядом катионов А. Е. Ферсмана (для этого ряда характерно то, что по мере понижения кислотности раствора осадки будут выпадать в порядке последовательности слева направо).

Проведенный нами разбор касается прежде всего соединений, ионизирующих по основному типу. Но в последнее время в геологической литературе стали широко обсуждаться вопросы амфотерности ряда гидроокислов с целью определения возможности переноса минералообразующих элементов в щелочных растворах. Более того, наличие амфолитов [24] позволяет исследователям говорить о кислотности-щелочности водного раствора или расплава. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

По данным Б. В. Некрасова, опирающегося на теорию электролитической диссоциации, характер ионов, которые образуются при диссоциации различных электролитов, должен быть различным. Он зависит от характера химической связи в диссоциирующих молекулах вещества. В общем случае для «... более сложных молекул распад на ионы идет прежде всего по ионным связям, а затем по тем из полярных, которые способны достаточно легко переходить в ионные» [11, стр. 125].

Следовательно, «... в молекулах оснований из связей кислорода с металлом и водородом легче ионизируется первая». Поэтому основания представляют собой соединения, дающие в водном растворе катионы металла и ионы гидроксила.

В свою очередь, в кислотах ионизация легче возникает за счет второй связи (О —Н), что обусловливает образование в водном растворе катионов водорода и анионов кислотного остатка.

---

* В аналитической химии растворы с концентрацией 10^{-6} считаются практически стерильными [9].

** А. Е. Ферсман. Избранные труды. Т. III, стр. 679. М., Изд-во АН СССР, 1955.

В соединениях типа R OH полярность связи водорода с кислородом зависит от химической природы атома или радикала R. Когда же R по своему химическому характеру не очень отличается от водорода, то возникает возможность диссоциации по обоим направлениям. «Поэтому соединения, способные в одних и тех же условиях отщеплять и ионы водорода и ионы гидроксила, называются амфотерными» [11, стр. 127]. Рассматривая характер диссоциации соединений типа ROH в зависимости от заряда и радиуса R, Б. В. Некрасов показал, что в таком ряду, как $NaOH—Mg(OH)_2—Al(OH)_3 — H_4SiO_4 — H_2SO_4$, происходит увеличение заряда R и уменьшение его радиуса, что характеризует диссоциацию NaOH и $Mg(OH)_2$ по основному типу, $Al(OH)_3$ — и по основному и по кислотному и H_4SiO_4 и H_2SO_4 — по кислотному типу.

При анализе природных процессов очень важно решить вопрос о принадлежности электролитов к данным типам диссоциации, о влиянии кислотности-щелочности среды на степень диссоциации и на устойчивость ионизированных частиц в минералообразующих растворах. Несомненно, что особая роль в этом принадлежит амфотерным окислам. Для них представляется возможность рассчитать значение щелочности среды, при котором амфолит находится в переходном состоянии, т. е. ионизирует как по кислотному, так и по основному типам. Это значение водородного потенциала (pH) называется изоэлектрической точкой [11].

Использование уравнений, предложенных Л. Л. Перчуком [15], позволило нам вычислить изоэлектрические точки (pH) для таких амфотерных окислов, как Al_2O_3 (5,05), Au_2O_3 (9, 8), Ag_2O (12,01), CuO (9,95), PbO (9,49), ZnO (10,18) и др. в условиях, близких к стандартным ($t = 25°$, $P = 1$ *атм*). Но для решения ряда геохимических задач, связанных с переносом и отложением вещества, необходима не величина изоэлектрической точки, а функциональная зависимость между активностью аниона и кислотностью-щелочностью среды. В общем случае Л. Л. Перчуком [15] были найдены уравнения изотерм активностей анионов, выраженные через тангенсы угла наклона изотерм к оси pH на диаграмме $\lg a_{A+} — pH$, зависящие от валентности соответствующих ионов амфотерного окисла. Нами предлагается иная методика расчета функциональной зависимости $\lg a_{A^{\pm}} — pH$ и величины изоэлектрической точки. При этом учитывается, что [15] в изоэлектрической точке существует экстремум активностей растворенных фракций амфолита: активность ионизированных частиц минимальна, а неионизированных — максимальна. Растворимость амфолита в изоэлектрической точке минимальна.

Сущность нашей методики заключается в написании соответствующих равновесных реакций, расчете величин их свободных энергий и констант равновесия. Последующее логарифмирование уравнения константы равновесия приводит к нахождению искомой функциональной зависимости. В качестве исходных веществ нами берутся гидраты окисей соответствующих элементов.

Рассмотрим методику расчета на примере AlO_2^- и AuO_3^{-3}. Напишем уравнения равновесия для данных систем:

$$Al(OH)_3 = AlO_2^- + H^+ + H_2O; \qquad (18)$$

$$Au(OH)_3 = AuO_3^{-3} + 3H^+. \qquad (19)$$

По уравнениям (6) и (7) находим сначала величины свободных энергий реакций, а затем константы равновесия:

$$\Delta F^{\circ}_{\text{реакции (18)}} = 14{,}51 \textit{ккал/моль};$$

$$K_{(18)} = 10^{-10{,}3};$$

$$\Delta F^{\circ}_{\text{реакции (19)}} = 56{,}0 \text{ ккал/моль}; \quad K_{(19)} = 10^{-41.0}.$$

В общем виде константы уравнения реакций пишутся следующим образом:

$$K_{(11)} = \frac{[AlO_2^-] \cdot [H^+]\,[H_2O]}{[Al(OH)_3]}; \tag{20}$$

$$K_{(12)} = \frac{[AuO_3^{-3}] \cdot [H^+]^3}{[Au(OH)_3]}. \tag{21}$$

Принимая во внимание, что активность неионизированных частиц и воды максимальна и близка к единице, после логарифмирования уравнений (20) и (21) с заменой $\lg[H^+]$ на pH и ряда преобразований находим, что

$$pH = 10{,}3 + \lg a_{AlO_2^-}; \tag{22}$$

$$pH = 13{,}6 + 0{,}33 \lg a_{AuO_3^{-3}}. \tag{23}$$

Теперь с помощью полученных уравнений можно вычислить величину изоэлектрических точек, зная, что для них характерна минимальная активность ионизированных частиц, которая не имеет реального смысла ниже 10^{-6}. Подставив в уравнения (22) и (23)

$$a_{AlO_2^-} = a_{AuO_3^{-3}} = 10^{-6},$$

находим, что изоэлектрические точки для алюминия и золота соответственно равны 4,3 и 11,6. В работе Л. Л. Перчука [15] изоэлектрическая точка алюминия для сходных условий также равна 4,3, что служит доказательством правомерности предлагаемой нами методики.

Для ряда амфотерных окислов изоэлектрическая точка может быть найдена и графически. Для этого на график в координатах $\lg a_{A^{\pm}} - pH$ наносятся линии равновесия амфотерного окисла, диссоциирующего и по основному и по кислотному типам. Так, для алюминия уравнение pH гидратообразования имеет вид (см. табл. 1)

$$pH = 3{,}24 - 0{,}33 \lg a_{Al^{+3}}, \tag{24}$$

которое характеризует ионизацию амфотерного окисла по основному типу. Уравнение (22) описывает ионизацию амфотерного окисла по кислотному типу. Пересечение изотерм активностей по pH и характеризует величину изоэлектрической точки для данного амфолита. Для алюминия (рис. 1)

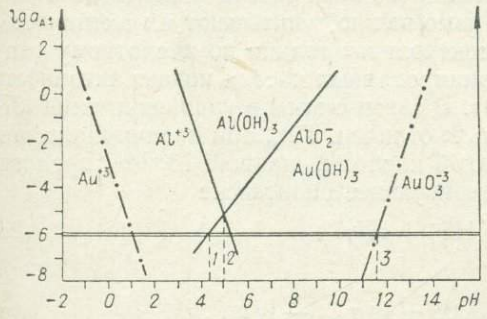


Рис. 1. Диаграмма полей устойчивости $\lg aA^{\mp} - pH$ алюминия и золота в воде. Расчетно-графическая изоэлектрическая точка для AlO_2^- (*1*). Пунктирными линиями показаны величины изоэлектрических точек для алюминия (*2*) и золота (*3*). Двумя параллельными линиями отмечена активность ионизированных частиц 10^{-6}.

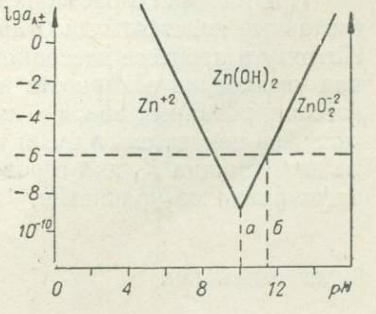


Рис. 2. Диаграмма полей устойчивости pH — активность ионов для цинка.

а — величина pH равных активностей аниона и катиона; *б* — расчетно-графическая изоэлектрическая точка аниона ZnO_2^{-2}.

эта точка равна 4,9. Она близка к величине, рассчитанной нами выше. Следует заметить,что предлагаемая методика графического нахождения изоэлектрической точки правомерна лишь в том случае, когда пересечение линий достигается при активности ионизированных частиц, близкой к 10^{-6}. Для элементов, у которых подобное пересечение достигается при активности ионизированных частиц менее 10^{-6} (как это показано на примере с золотом и цинком, см. рис. 1 и 2), определение изоэлектрических точек и функциональной зависимости $\lg a_{A^-}$— pH следует проводить расчетным способом.

Наличие констант диссоциации ряда кислот, имеющихся в справочной литературе или же рассчитанных с помощью уравнений (5) и (6) при наличии данных по свободной энергии электролитов и ионизированных частиц, позволяет наметить по кислотности-щелочности пределы устойчивости кислотных анионов, а также найти функциональную зависимость $\lg a_{A^-}$ — pH, что поможет решить определенный круг задач, связанных с геохимической миграцией элементов в водных растворах земной коры и выяснением режима кислотности-щелочности при минералообразовании. Так, реакция равновесия при диссоциации борной кислоты имеет вид

$$H_3BO_3 \rightleftarrows H_2BO_3^- + H^+. \tag{25}$$

Для нее $\Delta F^\circ = 12{,}6$ *ккал/моль*$^{-1}$ и $K = 10^{-9{,}24}$

$$10^{-9{,}24} = \frac{[H^+]\,[H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]}. \tag{26}$$

После логарифмирования и ряда преобразований получаем следующее выражение:

$$pH = 9{,}24 + \lg a_{H_2BO_3^-}. \tag{27}$$

Отсюда следует, что активность аниона H_2BO_3 возрастает с ростом щелочности раствора и при $pH = 9{,}24$ близка к единице. С ростом кислотности раствора, наоборот, активность кислотного аниона падает и при $pH = 3{,}24$ не превышает величины 10^{-6}*.

Когда несколько констант диссоциации или же имеются величины свободных энергий анионов различных зарядов, с помощью этой же методики можно рассчитать функциональные зависимости для каждой степени диссоциации соединения по кислотному типу, что позволяет определить pH для активностей анионов, близких к единице и к 10^{-6} .

При наличии в растворе недиссоциированных частиц электролитов рассчитанные константы диссоциации, несомненно, учитывают их активность. Поэтому в процессе диссоциации электролитов только по кислотному типу при увеличении активности недиссоциированных частиц падает активность диссоциированных ионов и наоборот. В связи с этим в уравнении типа (27) числовой показатель n будет несколько отличен. Так, при наличии константы диссоциации K_1 для сероводородной кислоты, равной $10^{-7{,}05}$, прологарифмированное уравнение, характеризующее равновесие

$$H_2S = HS^- + H^+, \tag{28}$$

будет иметь вид

$$pH = 7{,}05 + \lg a_{HS^-} - \lg a_{H_2S}. \tag{29}$$

Отсюда следует, что падение активности H_2S и роста активности HS^- будет происходить при повышении щелочности системы. В свою очередь, вто-

---

* Здесь следует иметь в виду, что наличие в системе недиссоциированных частиц H_3BO_3, имеющих в общем случае постоянную величину активности, будут незначительно влиять на вычисление pH границ устойчивости диссоциированных частиц.

Таблица 2

Геохимическая миграция элементов в анионной форме в водных растворах ($t = 25°C$, $P = 1 атм$)

Равновесие	$\frac{1}{z}$	n	Изоэлектрическая точка амфолитов (pH)	pH среды при активности ионов 10^{-6}	Равновесие	$\frac{1}{z}$	n	Изоэлектрическая точка амфолитов (pH)	pH среды при активности ионов 10^{-6}
$Co(OH)_2 \rightleftarrows HCoO_2^-$	1	19,10	13,10		$H_2Se \rightleftarrows HSe^-$	1	3,74		
$Mn(OH)_2 \rightleftarrows HMnO_2^-$	1	19,08	13,08		$HSe \rightleftarrows Se^{-2}$	1	14,0		
$Zr(OH)_4 \rightleftarrows HZrO_3^-$	1	18,77	12,77		$HF \rightleftarrows F^-$	1	3,17		
$Fe(OH)_2 \rightleftarrows HFeO_2^-$	1	18,3	12,3		$HNO_2 \rightleftarrows NO_2^-$	1	3,29		
$Ni(OH)_2 \rightleftarrows HNiO_2^-$	1	17,99	11,99		$H_2MoO_4 \rightleftarrows MoO_4^{-2}$	0,5	3,0	0,0	
$TiO(OH)_2 \rightleftarrows HTiO_3^-$	1	17,96	11,96		$H_2Te \rightleftarrows HTe^-$	1	2,64		
$Ag(OH) \rightleftarrows AgO^-$	1	17,72	11,72		$HTe^- \rightleftarrows Te^{-2}$	1	11,0		
$Cu(OH)_2 \rightleftarrows HCuO_2^-$	1	17,49	11,49		$H_2SeO_3 \rightleftarrows HSeO_3^-$	1	2,62		
$HCuO_2^- \rightleftarrows CuO_2^{-2}$	1	13,14			$HSeO_3^- \rightleftarrows SeO_3^{-2}$	1	8,32		
1) $Au(OH)_3 \rightleftarrows H_2AuO_3^-$	1	17,23	11,23		$H_2TeO_3 \rightleftarrows HTeO_3^-$	1	2,5		
$H_2AuO_3^- \rightleftarrows HAuO_3^{-2}$	1	13,28			$HTeO_3^- \rightleftarrows TeO_3^{-2}$	1	7,7		
$HAuO_3^{-2} \rightleftarrows AuO_3^{-3}$	1	15,98			$H_3AsO_4 \rightleftarrows H_2AsO_4^-$	1	2,22		
$Cr(OH)_3 \rightleftarrows CrO_2^-$	1	16,04	10,04		$H_2AsO_4^- \rightleftarrows HAsO_4^{-2}$	1	6,98		
$Fe(OH)_3 \rightleftarrows FeO_2^-$	1	14,97	8,97		$HAsO_4^{-2} \rightleftarrows AsO_4^{-3}$	1	11,4		
$Be(OH)_2 \rightleftarrows BeO_2^{-2}$	0,5	14,73	11,73		$H_3PO_4 \rightleftarrows H_2PO_4^-$	1	2,13		
$Zn(OH)_2 \rightleftarrows ZnO_2^{-2}$	0,5	14,5	11,5		$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{-2}$	1	7,19		
$Pb(OH)_2 \rightleftarrows HPbO_2^-$	1	14,37	8,37		$HPO_4^{-2} \rightleftarrows PO_4^{-3}$	1	12,03		
$Sn(OH)_2 \rightleftarrows HSnO_2^-$	1	14,37	8,37		$H_2SO_3 \rightleftarrows HSO_3^-$	1	1,85		
2) $Au(OH)_3 \rightleftarrows H_2AuO_3^-$	1	11,8			$HSO_3^- \rightleftarrows SO_3^{-2}$	1	7,26		
3) $Sb(OH)_3 \rightleftarrows SbO_2^-$	1	11,0	5,0		$H_3PO_3 \rightleftarrows H_2PO_3^-$	1	1,8		
$Al(OH)_3 \rightleftarrows AlO_2^-$	1	10,3	4,3		$H_2PO_3^- \rightleftarrows HPO_3^{-2}$	1	6,7		
4) $H_2SiO_3 \rightleftarrows HSiO_3^-$	1	9,83		3,83	$HClO_2 \rightleftarrows ClO_2^-$	1	1,97		
$H_2GeO_3 \rightleftarrows HGeO_3^-$	1	9,3		3,3	$H_2CrO_4 \rightleftarrows HCrO_4^-$	1	0,74		
$HGeO_3^- \rightleftarrows GeO_3^{-2}$	1	12,7			$HCrO_4^- \rightleftarrows CrO_4^{-2}$	1	6,5		
$H_3BO_3 \rightleftarrows H_2BO_3^-$	1	9,24		3,24	6) $0{,}5HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{-2}$	1	1,52		
5) $H_3AsO_3 \rightleftarrows AsO_2^-$	1	9,08		3,08	$HCl \rightleftarrows Cl^-$	1	0,0		
$H_2TeO_3 \rightleftarrows HTeO_4^-$	1	7,61			$H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^-$	1	—1,91		
$HTeO_4^- \rightleftarrows TeO_4^{-2}$	1	10,39			$HSO_4^- \rightleftarrows SO_4^{-2}$	1	1,9		
$HClO \rightleftarrows ClO^-$	1	7,53			$H_2SeO_4 \rightleftarrows HSeO_4^-$	1	—2,4		
$H_2S \rightleftarrows HS^-$	1	7,05							
$HS^- \rightleftarrows S^{-2}$	1	12,9							
$H_2WO_4 \rightleftarrows WO^{-2}$	0,5	6,84		3,84					
$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^-$	1	6,37							
$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{-2}$	1	10,33							

[1] $Au(OH)_3$ крист.
[2] $Au(OH)_3$ в растворе.
[3] $HSbO_2 \rightleftarrows SbO_2^-$.
[4] $Si(OH)_4 \rightleftarrows HSiO_3^-$.
[5] $H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2AsO_3^-$.
[6] $pH = 1{,}52 + \lg a_{Cr_2O_7^{-2}} - 0{,}5 \lg a_{HCrO_4^-}$.

Примечание. Все термохимические константы взяты из литературы [3, 4, 8, 19].

рая константа диссоциации сероводородной кислоты, равная $10^{-12,9}$, определяющая равновесие $HS^- \rightleftarrows S^{-2} + H^+$, позволяет написать уравнение

$$pH = 12,9 + \lg a_{S^{-2}} - \lg a_{HS^-}. \quad (30)$$

Анализируя выражения (29) и (30), мы видим, что равенства активностей $[HS^-] = [H_2S]$ и $[HS^-] = [S^{-2}]$ достигаются при pH, равном соответственно 7,05 и 12,9. При этом в системах с pH 7,05—12,9 будут накапливаться ионы HS^-. Снижение pH от 7,05 и более способствует накоплению недиссоциированных частиц H_2S, а повышение pH от 12,9 и более благоприятствует накоплению и росту активности ионов S^{-2}. В общем случае величины 7,05 и 12,9 характеризуют границы полей устойчивости ионизированных частиц по кислотности-щелочности. Таким образом, мы видим, что расчеты подобного рода с выявлением полей устойчивости ионизированных и неионизированных частиц открывают перед нами реальную возможность оценить миграционные свойства того или иного элемента и решить ряд вопросов, связанных с генезисом различных гидротермальных месторождений.

В итоге общий вид уравнений функциональных зависимостей для амфотерных гидроокислов записывается так:

$$pH = n + \frac{1}{z} \lg a_{A^-}. \quad (31)$$

В то же время для электролитов, диссоциирующих по кислотному типу, подобное уравнение несколько усложняется

$$pH = n + \frac{1}{z} \lg a_{A^-} - \lg a_{A_0}, \quad (32)$$

где A^- — комплексный анион с кислородом; A_0 — недиссоциированный ион (частица); z — валентность аниона по отношению к недиссоциированной частице (иону).

Геохимический смысл показателя n заключается в том, что при изменении pH в сторону увеличения кислотности от величины n и ниже в системе будет происходить накопление недиссоциированных частиц либо в твердой, либо в жидкой фазах. В этом отношении показателен пример с кремнекислотой.

Согласно уравнению

$$H_2SiO_3 \rightleftarrows H SiO_3^- + H^+, \quad (33)$$

для которого $K_1 = 1 \cdot 10^{-10}$, находим, что

$$pH = 10 + \lg a_{HSiO_3^-}. \quad (34)$$

Отсюда следует, что с понижением щелочности системы от $pH = 10$ и ниже будет происходить накопление недиссоциированных частиц кремнекислоты при общем падении активности ионов $HSiO_3^-$ в растворе.

Полученное уравнение, с одной стороны, объясняет правомерность переноса кремнекислоты в истинных растворах щелочного характера и, с другой, возможность ее осаждения при нейтрализации минералообразующих растворов, приводящее к их подкислению. Последнее может наблюдаться как при общей эволюции минералообразующего раствора, так и при их нейтрализации встречными или поровыми растворами повышенной кислотности.

Для электролитов, диссоциирующих по кислотному типу, наличие нескольких констант диссоциации позволяет определить с помощью того же уравнения (32) границу pH одинаковой активности диссоциированных и недиссоциированных частиц. В этом случае, как показано на примере с сероводородной кислотой, увеличение щелочности среды будет приводить к накоплению диссоциированных частиц с общим увеличением их активности.

Таким образом, наличие определенных термохимических констант позволяет вывести уравнение типа (31) и (32) для большей части электролитов, в которых функциональной зависимостью связаны кислотность-щелочность среды и активность ионизированных и неионизированных частиц. Параметры для вышеупомянутых уравнений сведены нами в табл. 2.

Анализ данной таблицы показывает, что в щелочных растворах возможен перенос в форме сложных комплексных анионов большого числа тяжелых и легких металлов. При этом чем выше щелочность раствора, тем выше активность (термодинамическая концентрация) анионов металлов. Снижение же щелочности раствора приведет к падению активности анионов и появлению в системе нерастворимых (или недиссоциированных) соединений. Такая тенденция имеет большое значение для интерпретации широкого круга геохимических вопросов. В качестве примера могут служить и расчеты границ *pH* образования сидерита, равновесная реакция которого с соответствующими компонентами представляется уравнением

$$FeCO_3 + H_2O = Fe^{+2} + HCO_3^- + OH^-; \qquad (35)$$

$$\Delta F^\circ = 19{,}55 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-13{,}96}.$$

После подстановки в уравнение константы равновесия реакции значений K, активности твердой фазы и воды, близкой к единице, с последующим выражением OH^- через $Kw = 10^{-14}$ и $[H^+]$ и логарифмированием уравнения находим, что

$$pH = -\lg a_{Fe^{+2}} - \lg a_{HCO_3^-}. \qquad (36)$$

Из табл. 2 видно, что равенство $[H_2CO_3^-] = [HCO_3^-]$ достигается при $pH = 6{,}37$, а равенство $[HCO_3^-] = [CO_3^{-2}]$ при $pH = 10{,}3$. Поэтому реальное поле устойчивости иона HCO_3^- находится в пределах *pH* от 6,37 до 10,3 и максимальная активность бикарбонат-иона возможна при $pH = 8{,}4$. Очевидно, образование сидерита в системе станет возможным в случае нахождения в ней ионов двухвалентного железа, устойчивость которых, согласно табличным данным (см. табл. 1), определяется уравнением

$$pH = 6{,}5 - 0{,}5 \lg a_{Fe^{+2}}. \qquad (37)$$

Отсюда следует, что реально допустимые значения активности ионов железа от 10^{-1} до 10^{-6} возможны в растворах с *pH* от 7 до 9,5, причем максимальная активность ионов железа, близкая к единице, достигается при $pH = 6{,}5$. Значит, общее поле для интересующих нас ионов заключено в пределах *pH* от 6,5 до 9,5. Теперь по уравнению (36) нетрудно рассчитать, что при максимальной активности ионов железа ($pH = 6{,}5$) минимальная активность бикарбонат-иона в системе для синтеза сидерита не должна опускаться ниже $10^{-6{,}5}$. Дальнейшее повышение щелочности, ведущее к возрастанию активности бикарбонат-иона с одновременным падением активности ионов железа, не препятствует образованию сидерита. Но уже при *pH* больше 8,4 наряду со снижением активности ионов железа будет наблюдаться и снижение активности бикарбонат-ионов и частичное появление карбонат-ионов, что, в общем, приводит к затуханию процесса сидеритообразования.

Несомненно, что в реальных системах наличие дополнительных компонентов будет несколько сдвигать границы *pH* образования сидерита за пределы его поля устойчивости. Подтверждением могут служить наши экспериментальные работы [12] и опыты других исследователей [20].

Таким образом, анализ природных минеральных парагенезисов с привлечением данных табл. 1 и 2 позволяет получить однозначные данные по параметрам физико-химической системы в момент минералообразования.

Из анализа табл. 2 следует, что образование нерастворимых соединени (минералов) в природных системах лучше всего происходит при максимальных значениях активности составных компонентов с общей тенденцией изменения кислотности-щелочности в сторону значения *pH*, характеризующих падение активностей катионов и анионов гидротермального раствора. Более того, возрастание кислотности раствора, судя по данным табл. 1, вызывает понижение активности оснований, в связи с чем будут совершаться реакции замещения более сильных оснований более слабыми. Так, например, образование магномагнетитов и магнезиоферрита осуществляется [13] при более высокой щелочности, нежели магнетита, что связано с более высокой активностью ионов магния по сравнению с ионами железа при снижении кислотности раствора.

При повышении щелочности повышается активность более сильных оснований, что способствует, например, реакциям замещения более слабых оснований более сильными и в этом случае из гидротермальных растворов, содержащих ионы магния и железа, будет образовываться магнезиоферрит.

Согласно табл. 2, возрастание кислотности приводит к увеличению активности анионов сильных кислот по сравнению с активностью анионов слабых кислот.

Повышение же щелочности, наоборот, увеличивает активность анионов слабых кислот. Так, при формировании вторичных кварцитов общее повышение кислотности системы снижает активность кремниевой кислоты (иона $HSiO_3^-$) и увеличивает активность сернокислотного аниона SO_4^{-2}. Действительно, равенство $[HSiO_3^-] = [H_2SiO_3]$ достигается при $pH = 9{,}83$, $[SO_4^{-2}] = [HSO_4^-]^-$ при $pH = 1{,}9$ и $[HSO_4^-] = [H_2SO_4]$ при $pH = -1{,}9$. Поэтому неудивительно, что общее снижение щелочности, характерное для развития формации вторичных кварцитов, характеризуется активизацией серной кислоты и продуктов ее диссоциации с параллельным накоплением кварца.

В связи с этим в природных системах, содержащих и основания и кислоты (например, гидротермальные скарнирующие растворы с Fe^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Al^{+3}, $HSiO_3^-$, SiO_3^{-2}, AlO_2^- и др.), минеральные скопления могут образовываться в широких интервалах по кислотности-щелочности. Имеющая место функциональная зависимость кислотности-щелочности системы и активности анионов и катионов способствует достижению произведения активностей минеральных соединений в широком интервале *pH*. Но при этом железистые силикаты (например, фаялит $FeSiO_4$ будут лучше образовываться при более низких значениях *pH*, нежели магнезиальные (форстерит $MgSiO_4$ и др.) или же кальциевые (волластонит $CaSiO_3$) потому, что с ростом щелочности увеличивается активность элементов, а это обусловливает замену железистых силикатов магнезиальными и затем кальциевыми. Весьма показателен также пример с титаном. В частности, устойчивость окиси последнего в гипергенных условиях обусловлена тем, что его миграция (см. табл. 1) в катионной форме типа TiO^{+2}, Ti^{+3} и Ti^{+4} возможна лишь при наличии высокой кислотности среды ($pH = 2{,}66$ и ниже до ультракислых условий). Повышение щелочности среды способствует появлению в системе ионов $HTiO_3^-$, указывающих на растворение окиси титана и возможность его миграции в анионной форме (согласно табл. 2 уже при $pH = 9{,}9$ активность иона $HTiO_3^-$ достигает величины 10^{-8}).

Таким образом, наличие вычисленных параметров по устойчивости элементов в истинных растворах позволяет оценить возможный механизм переноса и отложения вещества в зависимости от кислотности-щелочности среды и дать более полный анализ парагенетическим ассоциациям минералов определенных месторождений. Более того, расчет рядов кислотности элементов и их комплексных соединений с кислородом (см. табл. 1 и 2) по-

казывает, что максимальная активность элементов и анионных комплексов с кислородом достигается при определенных значениях кислотности-щелочности системы, уменьшаясь в дальнейшем как в сторону увеличения щелочности системы, так и в сторону увеличения кислотности. При этом для катионов падение активности происходит более интенсивно при увеличении щелочности относительно максимальных значений активности *pH*, в то время как для анионов (см. табл. 2) более характерна обратная закономерность, выражающаяся в падении активности анионов при возрастании кислотности системы. Более того, анионно-катионный состав системы определяет кислотность-щелочность раствора. Эта закономерность была подмечена еще А. Е. Ферсманом*, который составил таблицы вэков катионов как меру их щелочности и вэков анионов как меру их кислотности. Анализ таблиц А. Е. Ферсмана и наших таблиц геохимической миграции элементов в катионной и анионной формах позволяет определить примерную величину кислотности-щелочности раствора, которая создается элементами при переходе их в раствор, и пределы *pH*, при которых ионизированные частицы будут выпадать в виде гидратов окисей или окислов, представляя собой нерастворимые продукты реакций системы.

Эта закономерность, на наш взгляд, позволяет решить ряд вопросов, связанных с совместной миграцией ионизированных частиц, взаимодействие которых в силу определенных причин приводит к образованию труднорастворимых соединений, например, сульфидов, карбонатов, вольфраматов и т. п. Ниже в качестве примера мы попытаемся на основании полученных табличных величин (см. табл. 1 и 2) и дополнительных расчетов показать, при каких условиях может осуществляться совместная миграция серы и отчасти хлора и тяжелых металлов и каковы причины, приводящие к образовани ю скоплений сульфидов.

ПОЛЯ СОВМЕСТНОЙ МИГРАЦИИ В РАСТВОРАХ СЕРЫ И ОТЧАСТИ ХЛОРА С ЭЛЕМЕНТАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ. СПЕЦИФИКА УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДОВ

Не вдаваясь в анализ литературных данных по вопросу генезиса сульфидных полиметаллических и ртутных месторождений с золотом и серебром, отметим только, что необходимыми условиями для образования скоплений сульфидных минералов являются либо привнос растворами тяжелых металлов и их осаждение при взаимодействии растворов с толщами, обогащенными сероводородом, либо совместная миграция элементов металлов с продуктами диссоциации сероводородной кислоты в едином растворе и осаждение сульфидов при изменении условий среды и активности реагирующих компонентов. В первом случае необходимые количества продуктов диссоциации сероводородной кислоты определяются условиями осадкообразования (породообразования) и перераспределения серы внутри осадочной толщи при диагенезисе, формировании подземных вод и т. д. [23]. Поэтому образование сульфидов, возникающих при обменных реакциях рудоносных растворов с вмещающими толщами, определяется концентрациями продуктов диссоциации сероводородной кислоты, заимствующихся на месте, и активностью привносимых металлических ионов. Во втором случае при совместной миграции продуктов диссоциации сероводородной кислоты и металлических ионов осаждение сульфидов будет происходить при изменении физико-химических условий системы (температуры, давления, кислотности-щелочности, активности ионизированных частиц и т. п.). Вследст-

* А. Е. Ферсман. Избранные труды. Т. II, М., Изд-во АН СССР, 1963.

вие того, что наиболее значительные изменения в системе происходят прежде всего при изменении кислотности-щелочности среды и активности ионизированных частиц, попытаемся рассчитать возможные пределы сосуществования металлических ионов и продуктов диссоциации сероводородной кислоты в данных координатах. Для этого проанализируем системы, в которых происходит синтез сульфидов цинка, свинца, меди, серебра, железа и ртути, используя для этого величины, полученные нами в первом разделе данной работы (см. табл. 1 и 2).

Так, в щелочных условиях реакция равновесия для цинка с серой записывается следующим образом:

$$ZnS + 2OH^- = 2H^+ + ZnO_2^{-2} + S^{-2}. \qquad (38)$$

Для нее $\Delta F^\circ = 53{,}66$ *ккал/моль*; $K = 10^{-39{,}33}$.

После логарифмирования уравнения константы равновесия реакции получаем функциональную зависимость между pH и активностью анионов ZnO_2^{-2} и S^{-2}

$$pH = 16{,}25 + 0{,}25 \lg a_{ZnO_2^{-2}} + 0{,}25 \lg a_{S^{-2}}. \qquad (39)$$

Приняв во внимание, что изоэлектрическая точка для цинка (pH_e) равна 11,5 (см. табл. 2), при которой активность ZnO_2^{-2} близка к 10^{-6}, по уравнению (39) находим величину активности ионов S^{-2}. Рассчитанная величина активности последней, равная $10^{-10{,}6}$, показывает, что в растворах с минимальной активностью рудного компонента возможна миграция серы в достаточно заметных количествах*, с ростом щелочности в растворах возрастает и активность иона ZnO_2^{-2}, которая при pH, равном 14, уже близка 10^{-1} (табл. 2, $pH = 14{,}5 + 0{,}5 \lg a_{ZnO_2^{-2}}$).

Подставив полученные данные в уравнение (39), находим, что активность серы также возрастает до 10^{-8}. Так как в щелочных условиях $pH = 12{,}9$, в растворе будет присутствовать HS^-, то равновесную реакцию предпочтительнее записать в виде

$$ZnS + 2OH^- + ZnO_2^{-2} + H^+ + HS^-; \qquad (40)$$

$$\Delta F^\circ = 34{,}57 \text{ккал/моль}; \quad K = 10^{-25{,}34}.$$

$$pH = 17{,}78 + 0{,}33 \lg a_{ZnO_2^{-2}} + 0{,}33 \lg a_{HS^-}. \qquad (41)$$

Отсюда, для $pH_e = 11{,}5$ и $a_{ZnO_2^{-2}} = 10^{-6}$ активность гидросульфидного иона будет $10^{-13{,}0}$. И здесь с ростом щелочности необходима более высокая активность гидросульфидного иона, чтобы осадить цинк в виде сульфида.

В кислых растворах ($pH = 0$—7) комплексные анионы цинка и ионизированные частицы сероводородной кислоты отсутствуют и равновесная реакция системы может быть представлена следующим образом:

$$ZnS + 2H^+ = H_2S + Zn^{+2}; \qquad (42)$$

$$\Delta F^\circ = +5{,}67 \text{ккал/моль}; \quad K = 10^{-4{,}16}.$$

$$pH = -2{,}08 - 0{,}5 \lg a_{Zn^{+2}} - 0{,}5 \lg a_{H_2S}. \qquad (43)$$

При pH, равном около 6,06, и активности ионов Zn^{+2}, близкой 10^{-1} (табл. 1, $pH = 5{,}56 - 0{,}5 \lg a_{Zn^{+2}}$), минимальная активность сероводородной кислоты, необходимая для осаждения сульфида цинка, не должна быть меньше $10^{-15{,}5}$. Но ионы цинка с активностью 10^{-6} могут присутствовать в системе до $pH = 8{,}56$. Поэтому в поле устойчивости Zn^{+2} и HS^- (т. е. от $pH = 7$ до $pH = 8{,}56$) реакция равновесия записывается так:

---

* Следует иметь в виду, что осаждение сульфида цинка (сфалерита) при активности металлического иона 10^{-6} возможно в растворах с содержанием ионов серы не более 10^{-19} ($ПР_{ZnS} = 7{,}9 \cdot 10^{-26}$).

$$ZnS + H^+ = HS^- + Zn^{+2}; \quad (44)$$

$$\Delta F^\circ = +14{,}23 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-10{,}16};$$

$$pH = -10{,}16 - \lg a_{Zn^{+2}} - \lg a_{HS^-}. \quad (45)$$

Нетрудно рассчитать, что при $pH = 8{,}56$ и $a_{Zn^{+2}} = 10^{-6}$ активность гидросульфидного иона в системе достигает величины $10^{-12{,}7}$.

Понижение щелочности до 7,0 и возможной активности ионов цинка в растворе $10^{-2{,}8}$ влияет на величину активности HS^-, которая падает до $10^{-14{,}36}$ Таким образом и в слабощелочных (до нейтральных) растворах возможна совместная миграция ионов цинка с гидросульфидными ионами, активности которых могут колебаться в пределах от $10^{-12{,}72}$ до $10^{-14{,}36}$.

Соответственно для свинца, меди, серебра и железа уравнения зависимости (активность ионов металлов — активность H_2S—pH в кислых условиях) выражаются следующими соотношениями:

$$Pb^{+2} + H_2S = PbS + 2H^+; \quad (46)$$

$$\Delta F^\circ = -9{,}8 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{7{,}19};$$

$$pH = -3{,}59 - 0{,}5 \lg a_{Pb^{+2}} - 0{,}5 \lg a_{H_2S}. \quad (47)$$

$$Cu^{+2} + H_2S = CuS + 2H^+; \quad (48)$$

$$\Delta F^\circ = -20{,}69 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{15{,}17};$$

$$pH = -7{,}58 - 0{,}5 \lg a_{Cu^{+2}} - 0{,}5 \lg a_{H_2S}. \quad (49)$$

$$2Ag^{+1} + H_2S = Ag_2S + 2H^+; \quad (50)$$

$$\Delta F^\circ = -39{,}68 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{29{,}09};$$

$$pH = -14{,}54 - 0{,}5 \lg a_{Ag^{+1}} - 0{,}5 \lg a_{H_2S}; \quad (51)$$

$$Fe^{+2} + H_2S = FeS + 2H^+; \quad (52)$$

$$\Delta F^\circ = 3{,}52 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-2{,}58};$$

$$pH = 1{,}29 - 0{,}5 \lg a_{Fe^{+2}} - 0{,}5 \lg a_{H_2S}{}^*; \quad (53)$$

$$Fe^{+2} + 2H_2S = FeS_2 + 2H^+ + H_2; \quad (54)$$

$$\Delta F^\circ = 2{,}62 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{1{,}92};$$

$$pH = -0{,}48 - 0{,}25 \lg a_{Fe^{+2}} - 0{,}5 \lg a_{H_2S}{}^{**}. \quad (55)$$

Используя полученные уравнения, нетрудно убедиться, что, например, при $pH = 5$ и активности металлических ионов 10^{-1} активность ионов сероводородной кислоты в системе, приводящая к осаждению сульфидов, должна превышать соответственно следующие величины: $10^{-17{,}8}$, $10^{-25{,}6}$, $10^{-36{,}1}$, $10^{-4{,}42}$ и $10^{-10{,}4}$. В свою очередь увеличение кислотности раствора так же, как и снижение активности металлических ионов, будет способствовать накоплению в водном растворе ионов сероводородной кислоты (при $pH = 1$ и $a_{Me^{+z}} = 10^{-6}$ активность H_2S достигает соответственно следующих величин: $10^{-3{,}2}$, $10^{-11{,}16}$, $10^{-25{,}1}$, $10^{-6{,}58}$ и $10^{0{,}02}$.

Характер поведения элементов в щелочных условиях при pH от 7 до 13 (в поле устойчивости гидросульфидного иона) несколько отличен от поведения и соотношения элементов в кислых условиях. Расчеты, проведенные для меди, свинца, серебра и железа, позволяют написать серию урав-

---

* Пирротин.
** Пирит.

нений, характеризующих функциональную зависимость между комплексными кислородсодержащими анионами, гидросульфидным ионом и кислотностью-щелочностью среды.

$$CuS + 2OH^- = HCuO_2^- + HS^-; \quad (56)$$

$$\Delta F^\circ = 28{,}48 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-20{,}87};$$

$$pH = 24{,}43 + 0{,}5 \lg a_{HCuO_2^-} + 0{,}5 \lg a_{HS^-}. \quad (57)$$

$$PbS + 2OH^- = HPbO_2^- + HS^-; \quad (58)$$

$$\Delta F^\circ = 19{,}35 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-14{,}18};$$

$$pH = 21{,}09 + 0{,}5 \lg a_{HPbO_2^-} + 0{,}5 \lg a_{HS^-} \quad (59)$$

$$Ag_2S + 2OH^- = 2AgO^- + HS^- + H^+; \quad (60)$$

$$\Delta F^\circ = 76{,}84 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-56{,}32};$$

$$pH = 28{,}11 + 0{,}66 \lg a_{AgO^-} + 0{,}33 \lg a_{HS^-}. \quad (61)$$

$$FeS + 2OH^- = HFeO_2^- + HS^-; \quad (62)$$

$$\Delta F^\circ = 10{,}92 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-8};$$

$$pH = 18 + 0{,}5 \lg a_{HFeO_2^-} + 0{,}5 \lg a_{HS^-}. \quad (63)$$

Используя полученные уравнения, находим активности гидросуль фид ного иона в системах при соответствующих pH_e комплексных анионов при их активности 10^{-6} (см. табл. 2). Для систем с медью, свинцом, серебром и железом эти величины соответственно равны $10^{-19{,}9}$, $10^{-19{,}2}$, $10^{-37{,}7}$ и $10^{-5{,}4}$. Дальнейшее повышение щелочности и увеличение активности ионов (например, $pH = 13{,}0$, $a_{Me O_n^-} = 10^{-3}$) также благоприятствует стабилизации активности гидросульфидного иона в водной системе ($10^{-19{,}2}$; $10^{-13{,}2}$; $10^{-39{,}33}$; $10^{-7{,}0}$).

Таким образом, в кислых и щелочных растворах возможен совместный перенос ряда элементов с анионами серы (рис. 3). При этом в кислых условиях возможна совместная миграция металлов и сероводорода в более значительных концентрациях, нежели в щелочных условиях.

Следует заметить, что системы с серебром характеризуются более низкой активностью сероводородного или гидросульфидного иона, чем системы с другими металлами.

Полученные расчетным способом равновесные активности сероводородных и гидросульфидных ионов подтверждаются имеющимися в справочной литературе [8, 10, 19] данными по произведениям растворимости сульфидов ($ПР_{Ag_2S} = 1{,}6 \cdot 10^{-49}$; $ПР_{CuS} = 3{,}2 \cdot 10^{-38}$; $ПР_{PbS} = 6{,}8 \cdot 10^{-29}$; $ПР_{ZnS} = 7{,}9 \cdot 10^{-26}$ и $ПР_{FeS} = 3{,}8 \cdot 10^{-20}$). Последние позволяют предполагать, что в системе с серебром совместная миграция серы маловероятна, но в системе с железом совместный перенос серы возможен в значительных количествах.

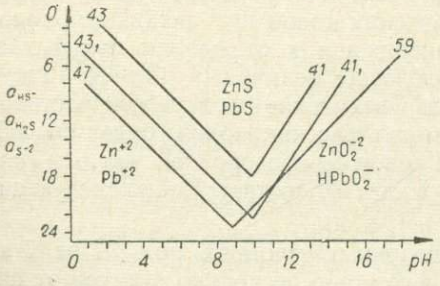


Рис. 3. Диаграмма полей устойчивости pH—активность HS^-, S^{-2} и H_2S при активности ионов цинка 10^{-1} (43_1) и 10^{-6} (43), активности ионов ZnO_2^{-2} 10^{-1} (41_1) и 10^{-6} (41), активности ионов Pb^{+2} 10^{-1} (47) и активности ионов $HPbO_2^-$ — 10^{-1} (59).

В свою очередь, проведенные расчеты показывают, что при осаждении из растворов сульфидов

тяжелых металлов первостепенную роль играет изменение кислотности-щелочности среды и связанное с ней изменение соотношения активностей катионов металлов, комплексных анионов металлов с кислородом и активности продуктов диссоциации сероводородной кислоты. В отношении количества выпадающих сульфидов в тех или иных местах мы присоединяемся к мнению А. Г. Бетехтина [1] о том, что оно зависит от количеств растворенных ионов, скорости движения растворов, длительности процессов диффузии при минералообразовании, каталитических явлений и других причин.

Однако проведенные расчеты касаются прежде всего сульфидов, которые характеризуются очень низкой растворимостью в системах, содержащих гидросульфидные ионы. Кроме того, нам неизвестны константы нестойкости ряда хлоридных комплексов тяжелых металлов, что, естественно, затрудняет термохимический анализ процессов рудопереноса и рудоотложения.

Правда, в советской и зарубежной литературе имеются работы, посвященные растворимости сульфидов в растворах различной кислотности-щелочности и концентрации сероводородных ионов. Так, Д. Хемли [22] предполагает, что увеличение растворимости сульфида свинца связано с появлением в растворах $Pb(HS)_2$ и $Pb(HS)_3^-$. При этом максимальная концентрация свинца в растворах, близкая к 10^{-6} *г/л*, характерна для растворов с *pH* от 1 до 8. В. Д. Тредвелл и Г. Гепенстрик [21] экспериментальным и расчетным путем определили более высокую растворимость сульфида серебра, гидросульфид которого в растворах определенной щелочности ионизирует по уравнению:

$$AgHS \rightleftarrows AgS^- + H^+. \tag{64}$$

Поэтому в реальных системах возможно отклонение от величин, полученных нами несколько выше. Следует отметить, что наши расчеты касаются прежде всего областей повышенной кислотности или щелочности, в то время как системы с нейтральной средой характеризуются низкими значениями активности реагирующих компонентов и представляют собой поля устойчивости сульфидов тяжелых металлов.

Но в отличие от цинка, свинца, меди, серебра и железа для ртути, например, хорошо известны термохимические константы ее сульфидных и хлоридных комплексов. А это, в свою очередь, позволяет произвести серию расчетов и выяснить поля возможной миграции ртути и причины, приводящие к ее фиксации в виде сульфида. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

Согласно табличным данным (см. табл. 1), *pH* гидролиза солей ртути определяется по уравнениям

$$pH = 1{,}0 - 0{,}5 \lg a_{Hg^{+2}}, \tag{65}$$

$$pH = 2{,}45 - 0{,}5 \lg a_{Hg_2^{+2}}. \tag{66}$$

Отсюда следует, что минимальная активность ионов ртути при повышении щелочности раствора достигается уже при $pH = 2{,}46$ и 5,45. Но если система обогащена ионами хлора, то реакция гидролиза хлоридных комплексов ртути может быть записана в виде

$$HgCl_4^{-2} + 2H_2O = Hg(OH)_2 + 2H^+ + 4Cl^-; \tag{67}$$

$$\Delta F^\circ = 29{,}98 \text{ } ккал/моль^*; \; K = 10^{-21{,}98};$$

$$pH = 10{,}99 + 2 \lg a_{Cl^-} - 0{,}5 \lg a_{HgCl_4^{-2}}. \tag{68}$$

---

* Свободная энергия $Hg(OH)_2$ для водного раствора.

Полученное уравнение дает нам возможность убедиться в том, что при высокой активности ионов хлора (10^{-1}) в растворе ионы $HgCl_4^{-2}$ могут присутствовать в количестве 10^{-6} даже при $pH = 11{,}99$. В свою очередь, понижение активности ионов хлора (10^{-6}) приводит к тому, что активность хлоридных комплексов ртути этого же порядка возможна лишь при $pH = 1{,}99$.

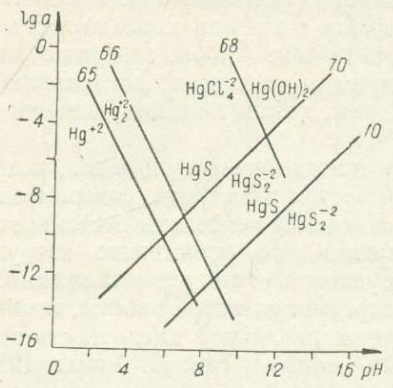


Рис. 4. Диаграмма полей устойчивости pH — $\lg a_{A\pm}$ для ртути. Равновесие (68) —активность ионов хлора равна 10^{-1} ; равновесие (70) — активность HS^- равна 10^{-1} и для (70^1) — 10^{-6}.
Равновесия: 65, 66 и 68 — в окислительной среде, 70 и 70^{-1}— в восстановительной.

Следовательно, наличие в системе ионов хлора (рис. 4) благоприятствует переносу в растворенном состоянии значительных количеств ртути в растворах с широким интервалом кислотности-щелочности ($a_{Cl^-} = 10^{-1}$, $a_{HgCl_4^{-2}} = 10^{-1}$, $pH = 9{,}49$).

В свою очередь, наличие в водной системе ионов H_2S, HS^- и S^{-2} способствует растворимости сульфида ртути с образованием сульфидного комплекса HgS_2^{-2}. Рассмотрим возможные равновесия данного комплекса с сульфидами.

$$HS^- + HgS = HgS_2^{-2} + H^+; \qquad (69)$$

$$\Delta F^\circ = 20{,}26 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-14{,}85};$$

$$pH = 14{,}85 + \lg a_{HgS_2^{-2}} - \lg a_{HS^-}. \qquad (70)$$

Анализ полученного уравнения показывает, что в водных системах с содержанием HgS_2^{-2}, равной 10^{-1} и 10^{-6}, функциональная зависимость между pH и активностью HS^- выражается уравнениями:

$$pH = 13{,}85 - \lg a_{HS^-}, \qquad (71)$$

$$pH = 8{,}85 - \lg a_{HS^-}. \qquad (72)$$

Отсюда нетрудно убедиться, что даже при активности ионов HS^-, близкой к 10^{-1}, pH системы будет изменяться от 14,85 до 9,85. Таким образом, при постоянной активности ионов HS^- повышение щелочности способствует накоплению в системе ионизированных частиц HgS_2^{-2} и, наоборот, снижение щелочности благоприятствует накоплению в системе сульфида ртути (киновари). Поэтому максимальные содержания ионизированных частиц HgS_2^{-2} и HS, согласно полученным уравнениям, возможны в водных системах высокой щелочности. В общем случае при постоянной активности HS^-, равной 10^{-1}, изменение pH системы от 7 до 12,9 приводит к увеличению активности HgS_2^{-2} от $10^{-8{,}82}$ до $10^{-2{,}85}$.

В присутствии ионов S^{-2}, что возможно в системах с $pH = 12{,}9$ и выше, равновесная реакция может быть выражена так:

$$S^{-2} + HgS = HgS_2^{-2}; \qquad (73)$$

$$\Delta F^\circ = -1{,}17 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{0{,}86};$$

$$0{,}86 = \lg a_{HgS_2^{-2}} - \lg a_{S^{-2}}. \qquad (74)$$

Для данного варианта увеличение активности HgS_2^{-2} от 10^{-6} до 10^{-1} возможно лишь при изменении активности серы от $10^{-6{,}35}$ до $10^{-1{,}85}$.

В то же время растворы, содержащие H_2S (pH изменяется от высокой кислотности до 7), также могут характеризоваться частичным присутствием ионизированных частиц HgS_2^{-2}

$$H_2S + HgS = HgS_2^{-2} + 2H^+; \qquad (75)$$

$$\Delta F^\circ = 29{,}81 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-21{,}85};$$

$$pH = 10{,}92 + 0{,}5 \lg a_{HgS_2^{-2}} - 0{,}5 \lg a_{H_2S}. \qquad (76)$$

Отсюда следует, что даже при высокой активности H_2S (10^{-1}) при увеличении кислотности от 7 до 0 активность комплекса HgS_2^{-2} ничтожно мала, падая с $10^{-8{,}84}$ до $10^{-20{,}28}$.

Значит, совместная миграция при максимальных концентрациях сульфидных комплексов ртути и ионизированных частиц сероводородной кислоты возможна и в растворах с высокой щелочностью (см. рис. 4). Понижение щелочности, уменьшая степень диссоциации сероводородной кислоты, способствует накоплению в системе сульфидов ртути.

И, наконец, для случая, когда флюидная система характеризуется сонахождением ионов хлора, HS^- и сульфида ртути (практически для широкого интервала значений pH активностей HS^- и Cl^-) величина активности комплексных соединений ртути ничтожно мала.

Действительно,

$$HgCl_4^{-2} + 2HgS_2^{-2} + H^+ = 4Cl^- + HS^- + 3HgS; \qquad (77)$$

$$\Delta F^\circ = -72{,}9 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{53{,}44};$$

$$pH = 53{,}44 - 4 \lg a_{Cl^-} - \lg a_{HS^-} + 2 \lg a_{HgS_2^{-2}} + \lg a_{HgCl_4^{-2}}. \qquad (78)$$

Из последнего уравнения видно, что даже при $pH = 10$ и активности ионов хлора и гидросульфида, равной 10^{-1}, сумма удвоенного логарифма активности HgS_2^{-2} и логарифма активности $HgCl_4^{-2}$ не превышает величины $-48{,}44$.

Падение активностей Cl^- и HS^- (например, при 10^{-6}) неизбежно влечет за собой дальнейшее уменьшение суммы логарифмов (снижение активностей) сульфидных и хлоридных комплексов ртути ($10^{-73{,}44}$). В связи с этим следует полагать, что совместная миграция хлоридных и сульфидных комплексов ртути реально неосуществима.

По-видимому, поля устойчивости хлоридных и сульфидных комплексов ртути не совмещаются в пределах координат $Eh - pH$ и разделяются областью их неустойчивости. Подобная картина отмечается Д. Филлипсом [3, стр. 235] при анализе сульфидных и хлоридных комплексов золота.

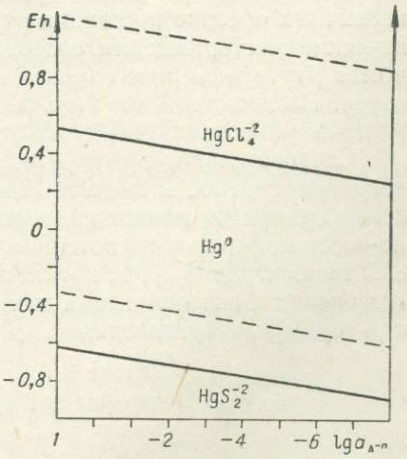


Рис. 5. Диаграмма полей устойчивости $Eh - a_A - n$ для ртути и ее хлоридных и сульфидных комплексов в воде при активности ионов хлора и серы, равной 10^{-1} (сплошные линии) и 10^{-6} (пунктирные линии).

Действительно, график (рис. 5), отстроенный согласно уравнениям:*

* Следует иметь в виду, что для равновесия $Hg^0 = Hg^{+2} + 2e^-$ $\Delta F^\circ = 39{,}38$ *ккал/моль*, $E^\circ = 0{,}85$ и $Eh = 0{,}85 + 0{,}03 \lg a_{Hg^{+2}}$, что в общем случае на данной диаграмме отвечает линии равновесия $HgCl_4^{-2} - Hg^0$ при активности ионов хлора, равной 10^{-4}.

$$Hg^{\circ} + 4Cl^{-} = HgCl_4^{-2} + 2e^{-}; \quad (79)$$

$$\Delta F^{\circ} = 17{,}7 ккал/моль; \quad E^{\circ} = \frac{\Delta F^{\circ}}{nF} = 0{,}38 \ в;$$

$$Eh = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[HgCl_4^{-2}]}{[Cl^{-}]^4} = 0{,}38 + 0{,}03 \lg a_{HgCl_4^{-2}} - 0{,}12 \lg a_{Cl^{-}}; \quad (80)$$

$$Hg^{\circ} + 2S^{-2} = HgS_2^{-2} + 2e^{-}; \quad (81)$$

$$\Delta F^{\circ} = 32{,}6 \ ккал/моль; \ E^{\circ} = -0{,}71 в;$$

$$Eh = E^{\circ} + \frac{0{,}06}{2} \lg \frac{[HgS_2^{-2}]}{[S^{-2}]^2} = 0{,}71 + 0{,}03 \lg a_{HgS_2^{-2}} - 0{,}06 \lg a_{S^{-2}} \quad (82)$$

показывает, что даже при изменении активностей ионизированных частиц от 10^{-1} до 10^{-6} окислительно-восстановительный потенциал для системы с хлоридным комплексом колеблется в пределах от 0,47 до 0,92 *в*, в то время как для системы с сульфидным комплексом эта величина с теми же значениями активности ионизированных частиц изменяется от — 0,68 до — 0,53 *в*. Если хлоридные комплексы устойчивы в окислительных условиях, то для сульфидных комплексов характерна восстановительная обстановка.

Таким образом, поля миграции ртути в сероводородной обстановке по кислотности-щелочности намного перекрывает поля миграции цинка, свинца, меди, серебра и других тяжелых металлов, в связи с чем можно ожидать более широкие ореолы рассеяния сульфидов ртути в месторождениях сульфидного типа по сравнению с сульфидами вышеупомянутых металлов. Имеющиеся геологические данные по этому вопросу [17] свидетельствуют, что для многих месторождений сульфидного типа известно наличие обширных первичных ореолов рассеяния ртути. Помимо этого, сульфидно-полиметаллические месторождения содержат повышенные против кларковых количества ртути и в ряде случаев имеют четко выраженные ореолы рассеяния ртути. Последние имеют большое значение в геологической практике [17], являясь универсальным индикатором рудных месторождений.

Следовательно, можно утверждать, что в гидротермальных растворах возможен перенос элементов тяжелых металлов и серы. При этом на осаждение сульфидов влияет изменение кислотности-щелочности и окислительно-восстановительного потенциала среды, уменьшение или увеличение общей концентрации серы, изменение активности металлических ионов и других величин, определяющих эволюцию изменения констант равновесия реакций сульфидообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Кислотность-щелочность системы определяет характер миграции элементов в водных растворах.

2. Расположение катионов в табл. 1 представляет ряд кислотности, в котором увеличение щелочности системы приводит к увеличению активности последующих катионов и падению активности предыдущих катионов.

3. Максимальная активность катионов достигается при определенных значениях *pH* раствора, падая в сторону увеличения щелочности. При этом чем выше валентность катиона, тем резче падение его активности. С ростом кислотности растворов возрастает степень их обогащенности катионами.

4. Благодаря ионизации соединений по кислотному типу возможна миграция определенной серии элементов в виде комплексных кислородных анионов в щелочных растворах. Чем выше щелочность, тем большее количество элементов в виде анионов присутствует в водном растворе.

5. Водные растворы определенной кислотности-щелочности характеризуются определенным максимальным набором катионов и анионов. В связи с этим в водных растворах с определенным *pH* возможна ионизация соединений либо по основному, либо по кислотному типам.

6. Расчет изоэлектрических точек ряда окислов, ионизирующих по кислотному типу, позволяет говорить о нижних пределах щелочности раствора, содержащего анионы кислородных соединений элементов в количествах, оказывающих минерализующее воздействие на вмещающие породы.

7. При образовании сульфидных месторождений возможен совместный перенос ионов тяжелых металлов с продуктами диссоциации сероводородной кислоты в едином растворе с определенным *pH*. Эволюция системы в сторону увеличения или уменьшения *pH* контролирует равновесные реакции сульфидообразования.

8. Совместная миграция сульфидных и хлоридных комплексов тяжелых металлов термодинамически невозможна, так как хлоридные комплексы устойчивы при высоком окислительном потенциале, а сульфидные — характерны для восстановительных условий.

9. В целом эволюция флюидной термогидроколонны, представляющей саморегулирующую систему, с изменением кислотности-щелочности *pH* и окислительно-восстановительного потенциала *Eh* предопределяет металлогеническую специализацию различных ее зон и характер зональности гидротермальных рудных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. Сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». М., Изд-во АН СССР, 1953.
2. Бородин Л. С. Редкоземельные элементы как геохимические индикаторы при решении вопросов эндогенного минералообразования. «Изв. АН СССР», серия геол., 1965, № 7.
3. Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. М., ИЛ., 1962.
4. Кей Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М., Физматгиз., 1962.
5. Коржинский Д. С. Режим кислотности послемагматических растворов. «Изв. АН СССР», серия геол., 1957, № 12.
6. Коржинский Д. С. Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при постмагматических процессах. «Геохимия», 1966, № 7.
7. Коржинский Д. С. Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералообразовании. «Изв. АН СССР», серия геол., 1963, № 3.
8. Краткий справочник по химии. Под ред. О. Д. Куриленко. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1965.
9. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Кн. I, М., Госхимиздат, 1961.
10. Кудрявцев А. А. Составление химических уравнений. М., «Высшая школа», 1962.
11. Некрасов Б. В. Учебник общей химии. М., Госхимиздат, 1963.
12. Павлов А. Л. Некоторые особенности образования сидерита гидротермальных месторождений. «Геол. и геоф.», 1964, № 4.
13. Павлов А. Л., Ревердатто В. В. О генезисе магномагнетита. «Геол. и геофиз.», 1965, № 12.
14. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М., «Недра», 1965.
15. Перчук Л. Л. Зависимость изоэлектрических точек ионизированных амфотерных окислов от температуры и их значение для геохимии. «Геохимия», 1964, № 11.
16. Полинг Л. Общая химия. М., «Мир», 1964.
17. Сергеев Е. А. Методика ртутометрических исследований. Сб. «Геохимические поиски рудных месторождений». М., Госгеолтехиздат, 1957.

18. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. Л., Госхимиздат, 1963.
19. Справочник химика. Т. III. М.—Л. «Химия», 1964.
20. Хьюбер Н. К., Гаррелс Р. М. Связь образования осадочных минералов железа с *pH* и окислительным потенциалом. Сб. «Термодинамика геохимических процессов». М., ИЛ, 1960.
21. Тредвелл В. Д., Гепенстрик Г. О растворимости сульфида серебра. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования» М., ИЛ, 1954.
22. Хемли Дж. Исследование растворимости сульфида свинца и ее связь с отложением руд. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». М., ИЛ, 1954.
23. Шипулин Ф. К. Некоторые вопросы генезиса гидротермального сульфидного оруденения, ассоциированного с самостоятельными малыми интрузиями. «Геология рудных месторожд.», 1963, № 2.
24. Щербина В. В. Кислотность магматического расплава в свете теории безводородных кислот. Сб. «Проблемы магмы и генезиса изверженных горных пород». М., Изд-во АН СССР, 1963.
25. Pourbaix M. Atlas d'equilibres electrochimique, Paris, 1963.

УДК 550.41

Ф. А. ЛЕТНИКОВ

ОБ ОДНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

В настоящее время известно несколько тысяч минералов (вместе с разновидностями), хотя, комбинируя отдельные анионы и катионы, можно получить десятки и сотни тысяч сочетаний, которые в большинстве своем получены в лабораторных условиях. Иными словами, в природных условиях при самопроизвольном течении химических процессов минералообразования количество конечных продуктов этих реакций строго ограничено, и зачастую одни и те же минералы формируются в неодинаковой обстановке. При анализе последней многие исследователи пользовались такими энергетическими характеристиками ионов и минералов, как *ЭК*, *ВЭК* и параген А. Е. Ферсмана, термодинамическими потенциалами Д. С. Коржинского и т. д. На основе этих исследований было сформулировано положение о том, что в период самопроизвольного течения процессов реализуется принцип энергетической выгодности при возникновении того или иного минерала. Этот принцип затем был более детально рассмотрен нами на большом фактическом материале [4].

Но, придя к выводу об определяющей роли величин изобарных потенциалов ΔZ для образования минералов, нам пришлось столкнуться с противоречиями, которые существенно нарушают установленные закономерности. Чем, например, объяснить неустойчивость и отсутствие в природе сульфидов бария, магния, лития, натрия и калия, хотя величины ΔZ у них намного больше, чем у широко распространенных и сравнительно устойчивых сульфидов железа, свинца, цинка?

Как известно, особенностью природных систем является стремление к минимуму свободной энергии, что выражается в переходе их по мере эволюции в более упорядоченное и стабилизированное состояние. Конечные этапы эволюции знаменуются широким развитием процессов минералообразования, поскольку агрегат минералов обладает неизмеримо меньшим запасом свободной энергии, чем расплав или раствор, из которого они образовались.

Исходя из этого принципа, логично полагать, что при образовании того или иного минерала из катионов и анионов, находящихся в диссоциированном состоянии, основной закономерностью, регулирующей этот процесс, является способность данного катиона и аниона компенсировать свободную энергию друг друга при возникновении связи. Понятие о компенсации энергии при возникновении соединения лежит в основе учения о химической связи [3]. В случае полной компенсации свободных энергий катиона

и аниона, образовавшееся соединение (минерал) будет характеризоваться значительной устойчивостью и широким распространением в природе. Наличие некомпенсированной свободной энергии в том или ином соединении (в известных для данного класса соединений пределах) определит его неустойчивость и ограниченные физико-химические условия существования.

Для проверки этого положения нами были проведены необходимые вычисления, где за исходные параметры принимались свободные энергии определенных катионов и анионов в водных растворах в стандартных условиях (см. таблицу), заимствованные из работ по термодинамике [1, 2].

Катион и его ΔZ° в водном растворе, *ккал/моль*	Анионы и их ΔZ° в водном растворе, *ккал/моль*			
	F^{1-} —66,0	S^{2-} —20,	SO_4^{2-} —177,34	CO_3^{2-} —126.22
Li^{1+} — 70,2	1,06**	6,56	0,79	11,11
Na^{1+} — 62,6	0,95**	5,85	0,71	0,99*
K^{1+} — 67,5	1,02**	6,30	0,76*	1,07*
Mg^{2+} — 109	0,82**	5,09	0,61*	0,86**
Ca^{2+} — 132,2	1,0 **	6,13	0,75**	1,04**
Sr^{2+} — 133,2	1,01	6,22	0,75**	1,06**
Ba^{2+} — 134,0	1,01	6,26	0,76**	1,06**
Zn^{2+} — 35,18	0,27	1,64**	0,2*	0,28*
Fe^{2+} — 20,3	0,15	0,95**	0,11*	0,16*
Pb^{2+} — 5,81	0,088	0,54**	0,066*	0,092*

* Минералы, образующиеся в гипергенных условиях.
** Минералы, образующиеся в гипогенных и гипергенных условиях.

Степень компенсации энергии определяется коэффициентом компенсации K, который вычисляется по формуле

$$K = \frac{n \cdot \Delta Z^\circ \text{ катиона}}{n \cdot \Delta Z^\circ \text{ аниона}} \text{ ккал/моль},$$

где n — количество ионов и минералов, ΔZ° — их свободные энергии.

Несмотря на то, что в природных условиях процессы минералообразования идут не только в водных растворах, но также из расплавов и за счет метасоматоза, а также при температурах, превышающих стандартные, мы полагаем, что сделанное допущение не повлияет существенным образом на величину коэффициента компенсации, поскольку при повышении температуры ΔZ° катиона и аниона в большинстве случаев будут изменяться с сохранением величины этого коэффициента.

В таблице приведены значения ΔZ° некоторых катионов первой и второй групп элементов периодической таблицы, а также железа и свинца, для которых исходные термодинамические параметры наиболее достоверны. Вышеуказанная зависимость подчеркивается фторидами, где для природных гипогенных минералов величина K очень близка к единице. Значение K позволяет считать, что наличие стронция и бария в составе флюорита иногда в значительных количествах возможно за счет образования собственных фторидов. В еще большей мере это относится к литию, входившему в состав криолитионита.

Для сульфидов в рассмотренном нами случае значение K колеблется от 0,54 у галенита до 1,64 у сфалерита и весьма близко к единице у пирита, что, возможно, объясняет широту физико-химических условий его образования.

Если сравнить фториды и сульфиды, то у первых K более близок к единице, что, возможно, объясняется преобладающим ионным типом связи; для вторых характерно колебание величины K и, вероятно, поэтому меньшая по сравнению со фторидами устойчивость в условиях гипергенеза.

Для гипогенных сульфатов значение K колеблется от 0,71 до 0,76, а для гипергенных — намного ниже, за исключением сульфатов калия и натрия, которые в силу своей высокой растворимости в воде не отмечаются в ассоциации с минералами эндогенного происхождения. Сульфаты Zn, Fe и Pb характеризуются минимальными значениями K и образуются исключительно в пределах зоны окисления. Высокое значение коэффициента компенсации у сульфата лития, вероятно, указывает на возможность образования в соответствующих природных условиях (химические осадки) самостоятельного минерала.

Для карбонатов, формирующихся в гипогенных условиях, величина K варьирует от 1,06 до 0,86 с исключением для сидерита (0,16), что, по-видимому, может объяснить появление его на самых конечных этапах гидротермального процесса и то, что он никогда не возникает в чистом виде. Хорошая растворимость карбонатов натрия и калия обусловливает их отсутствие в гипогенных образованиях, хотя величины K у них близки к единице.

Из вышеизложенного следует, что при прочих равных условиях величина коэффициента компенсации для каждого класса природных соединений определяет степень вероятности появления того или иного минерала в ходе гипогенного минералообразования.

Более того, если отношения значений ΔZ катиона и аниона при стандартных условиях не равны единице и начинают приближаться к ней по мере повышения температуры, то появляется возможность в общих чертах наметить температурные интервалы, наиболее благоприятные для образования данного минерала. Это можно сделать, используя значение ΔZ катионов и анионов, для более высоких температур (100—300°). Однако они большей частью определены только для стандартных условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. Госстройиздат, 1962.
2. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1964.
3. Полинг Л. Общая химия. «Мир», 1964.
4. Летников Ф. А., Изобарные потенциалы образования минералов. «Недра», 1965.

УДК 550.40

Ф. А. ЛЕТНИКОВ

РОЛЬ АКТИВАЦИОННОГО БАРЬЕРА В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

При термодинамическом анализе геохимических процессов, как правило, кинетические факторы не учитываются. Это иногда может привести к неверным выводам, поскольку с позиций термодинамики мы рассматриваем тот или иной процесс или частную реакцию в общем виде без учета скоростей их протекания и количества энергии, которое необходимо подвести к системе для реализации реакции. Ее мерой является энергия активации процесса, т. е. преодоления энергетического барьера при химическом взаимодействии активизированных молекул. При анализе геохимических процессов знание величин энергии активации приобретает большое значение. В самом деле, сравним две однотипные реакции А и В. У реакции А величина изобарного потенциала ΔZ больше. Исходя из термодинамических законов, можно утверждать, что реакция А более предпочтительна. Но если для ее активации нужно затратить больше энергии, чем для реакции В, то порядок их протекания будет обратным.

Роль активационного барьера исключительно велика при течении многих геохимических процессов, идущих не только по линии химических реакций, но также и физических явлений: диффузии, прилипания, диспергирования, перекристаллизации, смачивания, течения и т. д.

После работ М. Поляни и М. Г. Эванса [3] появилась возможность связать энергию активации E с энтальпией ΔH для серии однотипных реакций. В дальнейшем это направление было развито в исследованиях Н. Н. Семенова [2], О. П. Мчедлова-Петросяна и В. И. Бабушкина [1] и др. Вычислив ΔH или ΔZ реакции, можно установить величину активационного барьера, ниже которого она не возникнет. Зная энергию активации для целого ряда однотипных реакций, можно довольно определенно наметить порядок, в котором они будут совершаться.

Как было показано О. П. Мчедловым-Петросяном и В. И. Бабушкиным [1], при эндотермических процессах диссоциации карбонатов существует прямая зависимость между энергией активации и энтальпией. Так как с ростом температуры величина ΔH изменяется незначительно, то зависимость, найденная для стандартных условий, может быть использована при более высоких температурах. Необходимые для дальнейших выводов величины взяты из работы О. П. Мчедлова-Петросяна и В. И. Бабушкина [1] и приведены в таблице.

В связи с этим разберем один пример.

Как известно, имеется много телетермальных месторождений свинца и цинка, залегающих в слабометаморфизованных карбонатных толщах, среди которых отсутствуют магматические породы. К ним относятся месторождения бассейна Миссисипи—Миссури в США, хребта Каратау в Казахстане, Силезии в Польше, Центрального Китая и др. Генезис их остается неясным. Рассмотрим ту гипотезу, согласно которой рудные элементы извлекаются гидротермальными растворами из вмещающих карбонатных пород и в них же отлагаются в благоприятных участках. Преобладающей минеральной формой исходных рудных компонентов здесь является карбонатная.

Однотипные реакции в системе $MeCO_3 — MeO — CO_2$

Реакция	ΔH, ккал/моль	E, ккал
$CaCO_3 = CaO + CO_2$	$+42{,}5$	40
$Ag_2CO_3 = Ag_2O + CO_2$	$+19{,}5$	20
$MgCO_3 = MgO + CO_2$	$+28{,}11$	26
$CdCO_3 = CdO + CO_2$	$+23{,}79$	19,7
$MnCO_3 = MnO + CO_2$	$+27{,}85$	22,5
$BaCO_3 = BaO + CO_2$	$+63{,}85$	54 ± 5
$SrCO_3 = SrO + CO_2$	$+56{,}75$	51 ± 5
$Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2$	$+76{,}85$	61 ± 5
$K_2CO_3 = K_2O + CO_2$	$+93{,}48$	81 ± 5
$FeCO_3 = FeO + CO_2$	$+20{,}25$	18 ± 5
$ZnCO_3 = ZnO + CO_2$	$+16{,}98$	16 ± 5
$PbCO_3 = PbO + CO_2$	$+20{,}85$	20 ± 5

Следовательно, оперируя величинами значений энергий активации диссоциации карбонатов, можно наметить порядок, в котором перечисленные в таблице соединения будут разрушаться и катионы их будут переходить в подвижное состояние при воздействии на карбонатные породы нагретых гидротермальных растворов.

Получаем ряд: Zn, Fe, Cd, Pb, Ag, Mn, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K.

Нетрудно убедиться, что в какой-то мере этот ряд имеет генетический смысл, поскольку начинается элементами, слагающими сульфидные руды рассматриваемых месторождений (от цинка до свинца): сфалерит, пирит, галенит, причем сфалериты зачастую обогащены кадмием, а галениты — серебром. Затем от марганца до бария следуют элементы, образующие главные нерудные минералы: доломит, кальцит, барит, причем барит нередко развивается метасоматически по известнякам и доломитам (Каратау), что, возможно, определяется его местом в вышеприведенном ряду, обусловившим переход бария в подвижное состояние на конечных этапах гидротермального процесса. Для карбонатов калия и натрия характерны наибольшие энергии активации диссоциации, что предопределяет их устойчивость и малую степень перераспределения K и Na при метаморфизме карбонатных толщ в отличие от их высокой подвижности и активности в алюмосиликатной среде.

Приведенный пример свидетельствует о возможной роли активационного барьера в мобилизации гидротермами вещества из вмещающих карбонатных пород. Сказанное, по-видимому, справедливо и для других геохимических условий миграции и отложения элементов в земной коре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мчедлов-Петросян О. П., Бабушкин В. И. Докл. АН СССР, 1965, т.163, № 2, «Химия».
2. Семенов Н. Н. Основные проблемы химической кинетики. Изд-во АН СССР, 1959.
3. Evans M. G., Polanji M. Trans. Farad. Soc., 1938, № 34.

УДК 553.064

Д. В. КАЛИНИН, В. Н. ШАРАПОВ, С. С. ЛАПИН

О СКАРНИРОВАНИИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОРОД И ВОЗМОЖНОМ СОСТАВЕ ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ В СКАРНОВО-ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ГОРНОЙ ШОРИИ

Существовало мнение, что скарновые железорудные месторождения Западной Сибири располагаются среди эффузивно-осадочных алюмосиликатных пород [15] и локализуются в трещинных структурах независимо от карбонатных пород [18]. Позднее было показано [12, 14], что эти месторождения, хотя и локализуясь среди алюмосиликатных пород, приурочиваются к карбонатным горизонтам, расположенным внутри толщ. При этом выяснилось, что карбонатные породы имеют наиболее существенное значение в локализации руд. От «типичных» скарновых месторождений [3], где скарнированию в весьма широких масштабах подвергаются карбонатные породы, большинство горношорских месторождений отличается более широким развитием скарновых ассоциаций в алюмосиликатных породах и слабым развитием биметасоматических и контактово-инфильтрационных скарнов. В. А. Жариков [3] подобные образования относит к так называемым автореакционным скарнам, т. е. скарнам, возникшим без реакционного взаимодействия с известняками в результате кальциевого метасоматоза основных или ультраосновных пород. Изучение этих образований интересно в том смысле, что анализ баланса вещества в зоне скарнирования, эволюции парагенезисов во времени позволяет объяснить изменение и состав послемагматических растворов при формировании месторождений. А это, в свою очередь, дает возможность моделировать процесс в лабораторных условиях. Подобная попытка моделирования была предпринята нами.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

В известково-скарновых месторождениях Горной Шории наблюдается стандартная последовательность процессов и аналогичные формы проявления отдельных стадий. Подробно этот вопрос рассматривается в работе В. А. Вахрушева [1] и в нашей статье о зональности Кондомских месторождений (см. настоящий сборник), поэтому здесь нами кратко отмечается наиболее существенное в развитии послемагматических процессов.

Самым ранним из послемагматических процессов, сопровождающих становление железоносной фазы магматического комплекса, является ореольная автометаморфическая альбитизация. Формы ее проявления и условия развития описаны довольно подробно [1, 11, 17, 21]. Известковые скарны в отличие от альбитизации обычно развиваются локально, приурочиваясь

или к разломным зонам или к зонам повышенной трещиноватости. Скарнированию преимущественно подвергаются альбитизированные или ороговикованные алюмосиликатные породы, представленные диоритами, туфами кислых или основных пород, песчаниками или сланцами и т. п. Значительные массы скарнов появляются также в толщах песчаников или алевролитов, содержащих карбонатный цемент, или в участках известняков, «загрязненных» алюмосиликатным материалом. Минеральные парагенезисы этих скарнов обычны: салит + гранат (Ап : гр = 0,4—0,7 : 0,6—0,3), эпидот + + гранат (реже — амфибол + гранат), нередок скаполит и ортоклаз. Характерно отсутствие зональности в участках скарнирования, развитие жильных, блочных или сплошных зон скарнирования. В слоистых породах наблюдаются полосчатые скарны, осложненные раздувами или поперечными жилами. Железистость граната увеличивается к конечным этапам процесса при весьма слабом колебании состава клинопироксена.

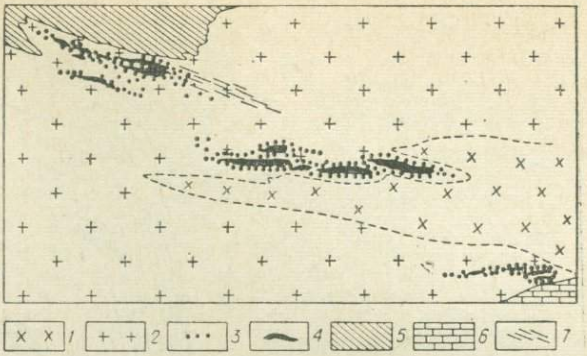


Рис. 1. Геологическая схема Казских железорудных месторождений (горизонт + 430 *м*).

1 — порфировидные диориты и диоритовые порфириты; *2* — порфировидные гранодиориты; *3* — скарны; *4* — магнетитовые руды; *5* — песчаники, аргиллиты; *6* — мраморы; *7* — останцы песчаников и аргиллитов в диоритовых порфиритах.

Некоторые особенности развития скарнов можно показать на примере хорошо изученных месторождений Тельбесского и Кондомского районов Горной Шории. На рис. 1 представлена схема строения Казских месторождений (Тельбесский район) для штольневого горизонта (г + 430 *м*). Она отстроена по результатам детальной документации горных выработок, а для участков, не вскрытых выработками, учтены данные разведочного бурения. Для месторождений характерно следующее. Наибольшему скарнированию подвергаются сохранившиеся в интрузивах останцы слоистых алюмосиликатных пород ордовика и частично сам интрузив (месторождение Амфитеатр). Здесь в очень ограниченном количестве встречаются карбонатные породы. Слабее скарнирование проявлено на участке Бегунец, расположенном южнее, где в более значительных масштабах были развиты известняки в виде массивных тектонических клиньев. В пределах рудных участков Юго-Западной и Северо-Восточной Штоки в диоритах наблюдаются останцы массивных известняков и скарнирование проявлено слабо. Скарнированными оказались диориты. На контакте диоритов и известняков реакционных скарнов не наблюдается. В известняках наличия скарнов также не отмечено. Они обычно превращены в крупнокристаллические мраморы. Такие же соотношения и в некоторых других месторождениях этого района.

На рис. 2 показана геологическая схема г + 585 *м* Шерегешевского месторождения для участков Главного, Восточного и Болотного. Схема также отстроена по материалам детальных съемок подземных горных выработок. Подавляющая масса известковых скарнов здесь развивается по ороговикованным порфиритам, слоистым флишоидным, преимущественно алюмосиликатным и полосчатым карбонатным породам. В массивных чистых известняках скарны образуют небольшие гнездово-жильные обособления с зональным строением: пироксен + гранат + волластонит (ядро жилки) — волластонит—крупнокристаллический кальцит—мрамор. Редко в них наблюда-

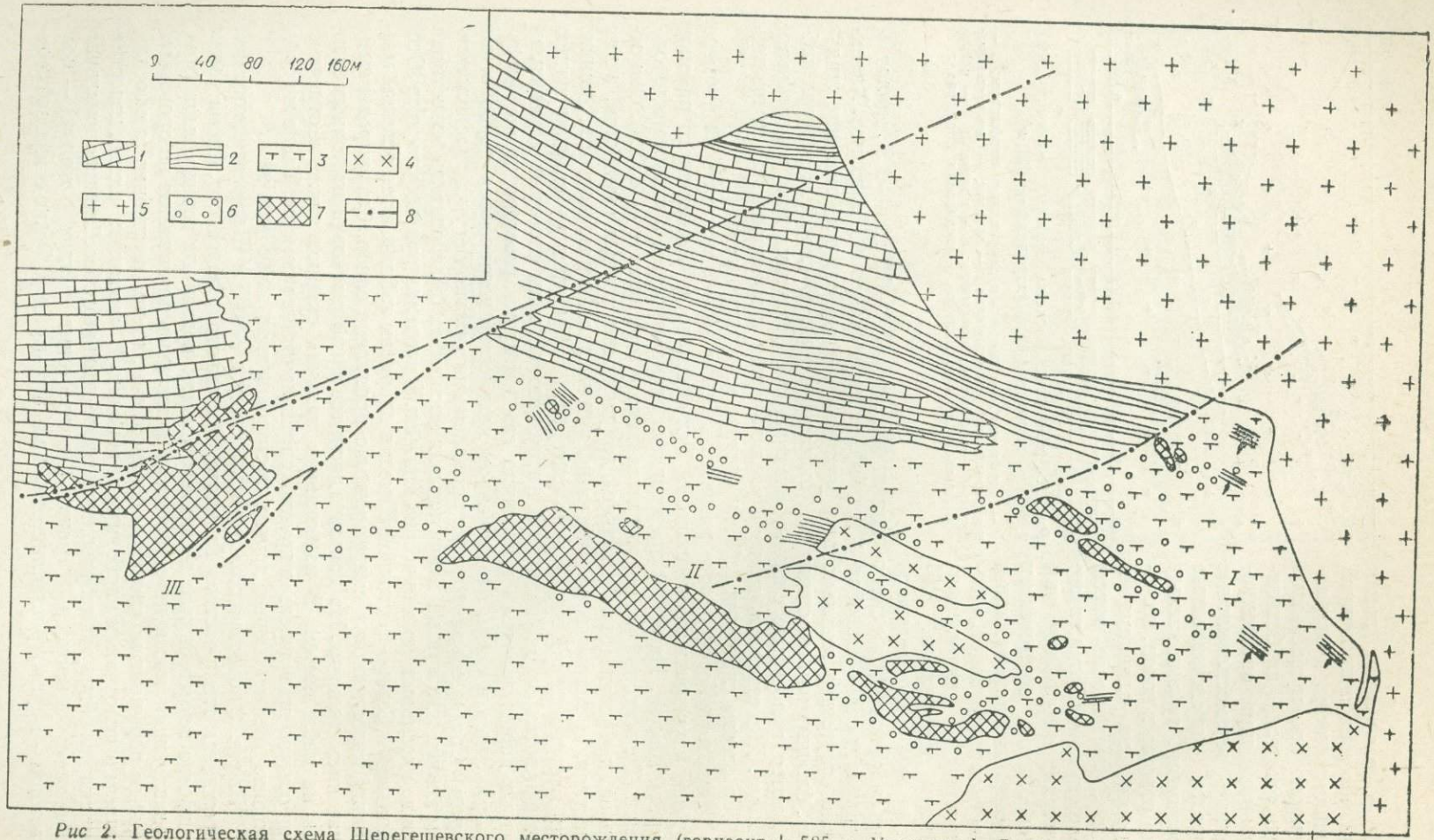


Рис 2. Геологическая схема Шерегешевского месторождения (горизонт + 585 *м*. Участки: I—Восточный, II—Главный, III—Болотный)

1 — мраморы и кальцифиры; *2* — слоистые алюмосиликатные породы; *3* — скарнированные и ороговикованные порфириты; *4* — сиениты; *5* — граниты; *6* — скарны; *7* — магнетитовые руды; *8* — дизъюнктивные нарушения.

ются зоны сплошных гранатовых скарнов, не имеющих зонального строения. Биметасоматические скарны мощностью не более 15 *см* встречены только на контакте кислых даек в массивных известняках. На контакте порфиритов и известняков отмечается развитие пироксен-гранатовых скарнов. При движении внутрь алюмосиликатной породы скарнирование затухает. Известняки обычно скарнированию не подвергаются, но всегда ясно перекристаллизованы. Для порфиритов, прорывающих слоистые породы, содержащие карбонатный материал (рис. 3), характерно развитие «симметричного» скарнирования. Нами было выполнено несколько десятков химических анализов для неизмененных и скарнированных пород этого месторождения. Сравнив их, мы увидели, что при скарнировании алюмосиликатных пород последние обогащаются Ca и Fe, наблюдается некоторый вынос Si и Al. При скарнировании «загрязненных» известняков растворами привносится только железо. Сходные формы скарнирования отмечаются на Таштагольском месторождении. Здесь подавляющая масса скарнов развивается по серицит-хлоритовым сланцам, содержащим прослои известняков. В чистых известняках лишь спорадически отмечаются небольшие жилы и гнезда андрадита без какой-либо зональности.

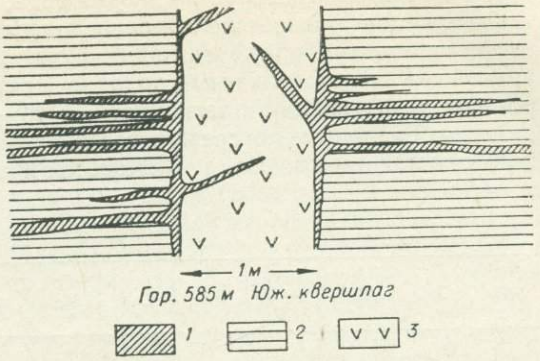


Рис. 3. Характер скарнирования у контакта дайки порфирита, прорывающего флишоидные отложения.

1 — скарны; *2* — осадочные алюмосиликатные породы с прослоями карбоната; *3* — ороговикованный порфирит.

Во всех горношорских месторождениях железооруденение оторвано от скарнирования и развивается позже него. Руды замещают главным образом карбонатные породы [12, 20], накладываются на скарны и частично скарнированные алюмосиликатные породы. Лишь на небольшом количестве месторождений, где карбонатные породы имели подчиненное значение, преимущественное развитие руд происходило среди скарнов и скарнированных пород (Одра-Баш, Шалым и т. п.). После отложения руд нередко отмечается в незначительных масштабах отложение известковых скарнов, для которых характерно развитие железистых гранатов. Это или андрадит, или андрадит с незначительной примесью гроссуляровой молекулы. Отдельные этапы послемагматического процесса разделены внедрением даек [2, 10, 12]. Анализ имеющихся материалов приводит к убеждению, что все описанные изменения связаны с переработкой толщ сравнительно простыми по составу растворами. Можно предполагать, что это были хлоридные натрово-кальциевые растворы, в которых с течением времени возрастал потенциал железа. Для проверки возможного состава растворов при скарнировании алюмосиликатных пород проведены специальные эксперименты по гидротермальной обработке порфирита.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СКАРНИРОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОРОД

Правомерность подобных экспериментов обосновывается принципом локального равновесия при метасоматических процессах, сформулированным Д. С. Коржинским [9]. В этом смысле автоклав представляет собой

небольшой объем системы: раствор-порода, в котором в конечном счете устанавливается равновесие с перераспределением компонентов системы, в результате чего образуются новые фазы. Первые шаги по изучению скарнирования алюмосиликатных пород были сделаны ранее при изучении гидротермальных реакций плагиоклаза № 45—50 [6—8]. В настоящих экспериментах скарнируемая среда представлена порфиритом, химический анализ которого приведен в табл. 1. Выбор этой породы в качестве модели среды оп-

Таблица 1

SiO_2	TiO	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	П. п. п.	Σ
53,96	1,22	15,88	2,05	7,86	6,46	6,2	0,18	3,1	1,60	1,43	99,94

Примечание. Минеральный состав: плагиоклаз № 35, замещающая пироксен роговая обманка, биотит (Nm—1,655), магнетит.

Таблица 2

№ опыта	Реагирующие вещества	T, °C	P, *атм*	Время, *час*	Новообразованные минералы
3—37	Порфирит 4 *г* + 20% NaCl 90 *мл*	550		140	Волластонит, темноцветные минералы порфирита без изменения
3—26	Порфирит 4 *г* + 15% $CaCl_2$ 35 *мл* + 20% NaCl 35 *мл*	550		140	Пироксен, гранат, анортит
7—21	Порфирит 4*г* + 15% $CaCl_2$ 35 *мл* + 10 *г* NaCl	650	600	192	Пироксен, аномальный гранат, анортит
7—13	Порфирит 4 *г* + 15% $CaCl_2$ 33 *мл*	650	600	192	Пироксен, анортит, магнетит
7—26	Порфирит 4 *г* + 15% $CaCl_2$ 35 *мл* + 10*г* KCl	650	600	192	Пироксен, волластонит, аномальный гранат, плагиоклаз № 80
7—46	Порфирит 4 *г* + 20% NaCl 35 *мл* + 2 *г* $AlCl_3$	650	600	192	Биотит, шпинель, роговая обманка, плагиоглаз № 35 фаялит

ределяется тем, что в реальных условиях на многих месторождениях именно порфириты и их туфы подвергаются интенсивному замещению скарнами, кроме того, осадочные породы в описываемых месторождениях по химическому составу также близки порфиритам. Последние более удобны для микроскопического сравнения начальных и конечных минеральных фаз.

Эксперименты проводились в автоклаве из жаропрочной нержавеющей стали без футировки антикоррозийными материалами в изотермических условиях. Перед опытом порфирит был раздроблен и тщательно истерт в агатовой ступке. Навеска пробы весом 4 *г* помещалась или на дно автоклава, или в платиновый тигель и заливалась раствором. Полученные фазы изучались кристаллооптически и с помощью рентгеноструктурного анализа. Условия и результаты некоторых экспериментов приведены в табл. 2. После гидротермальной обработки порфирита различными по составу растворами

первичные минералы породы полностью исчезают. При этом, несмотря на многокомпонентный состав системы, число вновь образующихся фаз невелико. Из всех фаз наиболее близки скарновым ассоциациям продукты обработки порфирита растворами хлористого кальция и растворами $CaCl_2$ с добавками NaCl и KCl. В первом случае продуктами реакции являются пироксен диопсид-геденбергитового ряда, содержащий до 50% геденбергитовой частицы, и анартит. Зеленый пироксен и вторичная роговая обманка порфиритовой породы претерпевают полное замещение с явлениями дорастания их первичных неправильных обломков до ограненных короткопризматических кристаллов. Но при этом образуются и более мелкие удлиненно-призматические кристаллики пироксена. В иммерсионных препаратах минерал прозрачен, бесцветен, оптические константы его следующие: $Ng = 1{,}729$; $Np = 1{,}698$; $\angle cNg = 45°$. Ассоциирующий с пироксеном анортит дает неправильные кавернозные зерна. Гранат в опытах с растворами хлористого кальция не синтезирован. В экспериментах с растворами хлористого кальция с добавками NaCl или KCl к раствору хлористого кальция получена ассоциация: пироксен + анортит + гранат. Пироксен также относится к ряду диопсида-геденбергита и содержит 45—50% геденбергитовой частицы. Морфология кристаллов и свойства его такие же, как и в предыдущем случае. В опытах с NaCl синтезировался в небольших количествах волластонит, вырастающий в виде сноповидных сростков игольчатых кристаллов. Гранат образует хорошо ограненные ромбододекаэдрические кристаллы зеленовато-бурой окраски размером до 0,7 *мм*. Часто кристаллы граната дают сростки и располагаются на стенках автоклава. По составу гранат относится к андрадит-гроссуляровому ряду с содержанием андрадитовой частицы около 40%.

В растворах хлористого алюминия порфирит взаимодействует с комплексом минералов, нехарактерных для известковых скарнов. В этом случае в большом количестве возникают железистые разности шпинели, биотит, фаялит, зеленая роговая обманка актинолитового типа. Пироксен и гранат не образуются. В растворах хлористого натрия без добавки других солей изменения порфирита выражены слабо и существенны только при высоких температурах. Первичные темноцветы в породе при этом заметных изменений не претерпевают. Из новообразований установлен только волластонит, возникающий за счет разложения плагиоклаза.

О ВОЗМОЖНОМ СОСТАВЕ ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Учитывая близкие аналогии реальных парагенезисов, продуктов обработки плагиоклазов [5, 7, 8] и порфирита растворами определенного состава, а также всю совокупность минералогических наблюдений, можно сделать предварительные выводы о составе послемагматических растворов и их эволюции в процессе становления железоносных магматических комплексов Горной Шории.

Когда формируются автометасоматические альбититы в экзоконтакте интрузивов, послемагматические растворы, образующие скарново-железорудные месторождения в раннепослемагматическую стадию, могут представлять собой водные растворы NaCl и KCl, возможно, щелочные или слабокислые с очень низким потенциалом Ca и Fe. Их появление связано с образованием кристаллической коры интрузивов. Растворы, с которыми связано скарнирование, появляются значительно позднее, нередко вслед за внедрением даек [2]. Температурные условия этой стадии послемагматического процесса отличаются от стадии альбитизации. Скарны формируются при более низких температурах и из более кислых растворов с более высо-

чим потенциалом Ca и Fe. Появление известковых скарнов в алюмосиликатной среде может быть только при высоком потенциале $CaCl_2$ в растворе. Высокое содержание в скарнирующем растворе $CaCl_2$ может быть вызвано двумя причинами: увеличением Ca в растворе в результате эволюции флюидов в магматическом теле, обогащением кислых растворов кальцием при их нейтрализации в карбонатных породах. При последующем вступлении растворов в алюмосиликатную среду происходит скарнирование. При этом карбонатные породы или только перекристаллизуются, или в них совершаются некоторые изменения — образуются компенсированные скарны [3].

Анализ фактического материала показывает, что в подавляющем большинстве случаев механизм обогащения растворов $CaCl_2$ сводился к заимствованию кальция из карбонатных пород. Однако некоторое повышение потенциала кальция в «ювенильном» растворе, видимо, все-таки происходит. В пользу этого предположения говорит очень слабое скарнирование эндоконтактовых частей интрузивов в участках, где поблизости нет карбонатных пород. Параллельно с этим процессом наблюдается повышение потенциала хлорного железа, что приводит к появлению все более железистых гранатов к конечным этапам скарнирования. В это же время происходит отложение некоторого количества магнетита. Появление магнетитовых руд и сопровождающих их метасоматитов в горношорских месторождениях оторвано от скарнирования и связано с новой вспышкой гидротермальной деятельности, которая иногда предваряется внедрением даек [2, 10]. Железооруденение, как правило, не сопровождается отложением скарнов. Лишь иногда можно предполагать отложение в это время железистых гранатов [16]. Совместно с магнетитом образуется эпидот, амфиболы, хлорит, серпентин, кальцит или кварц. Вопросы переноса и отложения железа при формировании метасоматических железорудных месторождений рассматривались нами раньше [5, 13].

Если учесть температурные границы устойчивости андрадита, то можно сказать, что в данном случае отложение подавляющей массы руд идет при температурах не выше 300—350°С.

По-видимому, стандартная общая последовательность послемагматических процессов в описываемых месторождениях (а следовательно, тенденция эволюции состава растворов) характеризуется некоторыми колебаниями температур при формировании аналогичных стадий, а также потенциалов Ca и Fe в растворе, так как наблюдаемые парагенезисы заметно отличаются друг от друга. С одной стороны, это проявляется в групповой зональности месторождений (Кондомский район), а с другой — в некотором различии в масштабах развития клинопироксена и граната (а также их железистости) в отдельных месторождениях (Тельбесский район). В последнем случае нет зональности в том виде, в котором она проявляется в Кондомском районе, а месторождения связаны с одним железоносным интрузивом, что скорее всего можно объяснить локальным влиянием состава пород в пределах рудных полей. Детали этого процесса теперь общеизвестны благодаря трудам Д. С. Коржинского и его школы.

В экспериментальных гидротермальных реакциях SiO_2 + раствор галоидных солей или силикат + раствор образование заданных минералов или их ассоциаций возможно при вполне определенном соотношении активностей солей в растворе ($CaCl_2$; $MgCl_2$; $FeCl_2$ для скарнирующих растворов) [8]. В эволюции состава послемагматических растворов неизбежно должны проявляться такие моменты, когда наступившее соотношение активностей солей в растворе начинает препятствовать реакциям образования известковых скарнов независимо от температуры. Определение этого соотношения для различных реакций без определения активностей отдельных солей представляет дальнейшую экспериментальную задачу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вахрушев В. А. Вопросы минералогии, геохимии и генезиса железных руд Кондомского района в Горной Шории. Новосибирск, 1959.
2. Дымкин А. М., Шарапов В. Н. Дайковый комплекс Тельбесского района Горной Шории. «Геол. и геофиз.», 1963, № 12.
3. Жариков В. А. Реакционные явления магматической и послемагматической стадии при формировании скарновых месторождений. Тр. II Всес. петрограф. совещ. Ташкент, 1958.
4. Калинин Д. В. Химические процессы образования Таятского железорудного месторождения (З. Саян). «Геохимия», 1961, № 7.
5. Калинин Д. В. Гидротермальные реакции плагиоклаза. 1. Реакции с образованием граната. Сб. «Материалы по генетич. и эксперим. минералогии». Новосибирск, 1965, т. 4.
6. Калинин Д. В. Гидротермальные реакции плагиоклаза. 2. Реакции с образованием пироксенов. Сб. «Материалы по генетич. и эксперим. минералогии». Новосибирск, 1965, т. 4.
7. Калинин Д. В. Гидротермальные реакции плагиоклаза с растворами хлоридов в приложении к скарнированию пород. Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 4.
8. Калинин Д. В. Синтез некоторых силикатов при реакции с растворами хлоридов кальция и магния. Сб. «Матер. по генетич. и эксперим. минералогии». Новосибирск, 1966, т. 5.
9. Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов. М., 1957.
10. Корель В. Г. Взаимоотношения пород со скарнами и рудами Кондомской группы железорудных месторождений. Тр. ТГУ, 1953.
11. Корель В. Г. О натровом метасоматозе в железорудных месторождениях Кондомской группы. Тр. научн. конф. СМИ, 1957, вып. 1.
12. Лапин С. С. О формах проявления реликтового карбоната в некоторых скарново-железорудных месторождениях Горной Шории. «Изв. АН СССР», серия геол., 1954, № 2.
13. Лапин С. С. О зональности распределения окислов железа при образовании железорудных метасоматических тел по известнякам. «Геол. и геофиз.», 1964, № 11.
14. Поспелов Г. Л. О роли местных карбонатов в образовании скарново-железорудных месторождений в Западной Сибири. «Изв. АН СССР», 1954, № 2.
15. Поспелов Г. Л. Исторический очерк. В кн. Железорудн. месторожд. Алтае-Саянской горной обл.», кн. I, т. I, М., 1958.
16. Скобелев Ю. Д., Карпенко М. В., Эренбург Б. Г. Рентгеноструктурные исследования состава гранатов железорудных месторождений. «Геол. и геофиз.», 1961, № 2.
17. Сумин Н. Г. О натровом метасоматозе в скарновых железорудных месторождениях. В кн. «Вопр. минералог. и петрограф.», т. I, М., 1953.
18. Усов М. А. Тельбесская группа железорудных месторождений. Сб. «Минеральная и сырьевая база КМК». Изд-во ЗСГРТ и КМК, Томск, 1933.
19. Шарапов В. Н. К вопросу о соотношении даек, скарнов и руд на Шерегешевском месторождении в Горной Шории. «Геол. и геофиз.», 1960, № 9.
20. Шарапов В. Н., Лапин С. С. О влиянии состава замещаемых пород на распределение железа в рудных телах. «Геол. рудных месторожд.», 1965, № 1.
21. Шарапов В. Н. О форме проявления и условиях образования щелочных метасоматитов железорудных месторождений Алтае-Саяна. Сб. «Геология и генезис магнетитовых месторожд. Сибири». Новосибирск, 1967.

УДК 552.1 : 53

А. Н. ДУДАРЕВ, В. А. СЕРЯКОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

В геологической литературе в последние годы все чаще делаются попытки рассмотрения проблемы энергетики геологических процессов (В. И. Лебедев, Ю. В. Казицын, Н. А. Ансберг, В. М. Синицын, Д. Н. Казанли и др.). Однако в большинстве случаев анализируются либо слишком общие планетарные энергетические источники, либо отдельные группы минералов и кристаллических решеток. При термодинамическом анализе широко используются табличные данные теплот образований, энтропий, энтальпий и т. п. [2, 3, 7, 12] простых химических соединений. Если при изучении простых минеральных систем эти величины могут быть широко использованы, то при анализе горных пород, прошедших сложную геологическую историю, стандартные характеристики недостаточны. Несмотря на обилие справочных данных по термодинамическим параметрам, применение их часто затруднено из-за больших расхождений. Так, теплота образования волластонита по измерениям различных исследователей изменяется от 120 до 185,3 *кал/г*, микроклина — от 187 до 1784,4, лейцита — от 257 до 1379,6, адуляра — от 235 до 1810,6 *кал/г* и т. д.

В справочной литературе нет данных о термодинамических свойствах горных пород. Между тем при изучении геологических объектов или процессов геолог имеет дело прежде всего с горными породами, минералогическое изучение которых служит лишь одним звеном в общем анализе. Если горные породы рассматривать как естественные природные тела, закономерно возникающие в определенных физико-химических и термодинамических условиях, то при исследовании мы вправе говорить об их энергетическом состоянии и термодинамическом поведении как самостоятельных эволюционных единиц геологических процессов.

Нами сделана попытка изучения одной из важных термодинамических характеристик горных пород — теплот растворения и энергетического анализа простейших геологических процессов (выветривание и кристаллизация) на примере Сорского и Салаирского месторождений. Описываются устройство прибора, методика определений теплот растворения и расчет теплот образования для мономинеральных объектов.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Под теплотой образований подразумевают тепловой эффект образования 1 моля сложного вещества из простых веществ. При этом теплоты образования простых веществ принимаются за нуль. При разложении сложного вещества на простые (растворение, сжигание и т. д.) наблюдается противоположный тепловой эффект, равный по величине теплоте образования ΔH, которая выражается в *кал/г · моль*.

Для горных пород величину ΔH выражают в *кал/г* или в *кал/см*^{3}.

Одним из наиболее распространенных способов определения теплоты образования неорганических веществ и тепловых эффектов реакций является косвенное их определение из теплот растворения [7, 11]. Этот способ основан на законе Гесса о постоянстве сумм тепла, из которого следует, что процесс создания соединения сопровождается одним и тем же тепловым эффектом, независимо от пути, по которому происходит образование этого соединения. Теплоты растворения достаточно точно и просто могут быть определены при помощи колориметрической установки (см. рисунок), в основу которой нами положен принцип жидкостного калориметра. Установка может быть успешно применена в полевых условиях. Остановимся на ее устройстве.

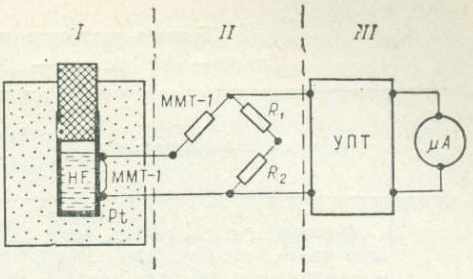


Схема калориметрической установки для определения теплот растворения горных пород.

I — калориметр с платиновым сосудом; *II* — одинарный мост постоянного тока; *III* — усилитель постоянного тока.

В платиновом микрокалориметре, изготовленном в лаборатории физических свойств пород (ИГиГ СО АН СССР), в качестве датчиков температуры использованы микротермосопротивления ММТ-I (R = 500 *ом*). В приборе имеется усилитель постоянного тока (УПТ), собранный на полупроводниках с индикатором выхода (М—24) на 100 *мка*. Калориметрической жидкостью и одновременно растворителем горных пород служит техническая плавиковая кислота ($40^0/_0$, удельный вес 1,13 *г/см*^{3}). Для ускорения калориметрического опыта при определении теплот растворения горная порода измельчалась в агатовой ступке до размера 0,05—0,06 *мм*. Навеска порошка не превышает 0,2 *г* и обычно равна 0,1 *г*, объем плавиковой кислоты 20 *мл*, длительность единичного измерения 5—8 *мин*. Сбрасывание навески в калориметр осуществляется автоматически, без открывания прибора. Перемешивание растворителя во время опыта достигается равномерным качанием всей калориметрической установки с постоянной частотой. Полнота растворения навески горной породы проверяется при помощи сравнения конечного периода калориметрического опыта в случае присутствия порошка и без него.

Близкое совпадение температурного хода калориметра с типичным (калибровочным) графиком свидетельствует о хорошей растворимости навески.

Расчет величин теплот растворения горных пород проводился по формуле

$$\Delta H = \frac{\Delta t\,(q\bar{C} + H_k)}{P},$$

где Δt — приращение температуры калориметра, °С; q — вес плавиковой кислоты, *г*; $\bar{C}$ — теплоемкость плавиковой кислоты, *кал/г·град*; H_k — водное число калориметра, *кал/град*; P — навеска горной породы.

После многократных проверок прибора было установлено, что $H_k = 77{,}8$ *кал/град*, а чувствительность прибора 0,016 градуса на 1 деление прибора или 6,2 деления прибора на 1 градус. Для проверки фактической точности прибора была проведена серия определений теплот растворения на однородном материале (фарфор). Обработка наблюдений показала точность, равную $\pm 3{,}6\%$. Измерения теплот растворения проводились минимум с двукратной повторностью. Для некоторых разновидностей пород, взятых из разных участков, число определений теплот растворения достигало 12 (кальцит черный, сланец Салаира), из которых и бралось среднее значение (табл. 1).

Таблица 1

Теплота растворения горных пород Салаира

(среда — *HF*; уд. вес — 1,13 *г/см*^{3}; $\overline{C} = 0{,}721$ *кал/г·град*)

Образец	Порода и ее характеристика	Навеска, *г*	Приращение *T*, °C		Δ *T*, *град/г*		Теплота растворения Δ*H*, *кал/г*
			n	°C	°C	средн.	
1	Метаморфический сланец, черного цвета, рассланцован. Под микроскопом видно, что порода состоит из смеси пелитового материала и криптокристаллического кварца с обильным углистым веществом. Значительное количество карбонатов	0,500	168	2,71	5,42		
		0,250	68	1,09	4,36		
		0,250	100	1,61	6,44		
		0,200	58	0,93	4,65		
		0,200	76	1,22	6,10		
		0,200	78	1,26	6,29	5,41	509,1
		0,200	61	0,98	4,90		
		0,500	160	2,58	5,16		
		0,250	68	1,09	4,36		
		0,250	100	1,61	6,44		
2	Кальцит черный, крупнокристаллический, обогащен примесью органического вещества	0,250	66	1,06	4,24		
		0,250	58	0,93	3,72		
		0,250	69	1,11	4,44		
		0,200	48	0,77	3,85		
		0,200	45	0,72	3,60		
		0,200	48	0,77	3,85		
		0,200	48	0,77	3,85	4,01	377,4
		0,200	48	0,77	3,85		
		0,200	56	0,90	4,50		
		0,250	69	1,11	4,44		
		0,250	67	1,08	4,32		
		0,250	57	0,90	3,60		
3	Кальцит белый, крупнокристаллический, гидротермальный	0,250	55	0,89	3,56		
		0,250	52	0,84	3,36		
		0,250	38	0,61	2,44		
		0,250	36	0,58	2,32		
		0,200	32	0,51	2,55	2,89	271,9
		0,200	37	0,59	2,95		
		0,200	34	0,54	2,70		
		0,250	50	0,81	3,24		
4	Известняк (*Cm*) из Гавриловской формации. Массивный, светло-серый, мраморизованный, равномернозернистый (0,03—0,05 *мм*). Примесь кварца и плагиоклаза	0,200	78	1,26	6,29		
		0,200	78	1,26	6,29		
		0,200	78	1,26	6,29	6,29	591,9
		0,200	78	1,26	6,29		
		0,200	78	1,26	6,29		
5	Известняк (D_2). Крупнокристаллическая темно-серая порода, не мраморизована	0,200	53	0,85	4,27		
		0,200	53	0,85	4,27	4,27	401,8
		0,200	53	0,85	4,27		
6	Диабаз массивный, среднезернистый, серо-зеленого цвета	0,100	82	1,32	13,2		
		0,100	81	1,32	13,2	13,2	1242,1
		0,200	165	2,66	13,3		

Салаирское месторождение. В пределах Салаирского рудного поля для определений были взяты известняки, гидротермальные карбонаты, метаморфические сланцы и диабазы. Выбор образцов обусловлен не генетическими целями, а главным образом стремлением получить на первых порах более однородный материал для измерений (см. табл. 1).

Таблица содержит следующие величины. В графе 3 приведены навески породы; графы 4 и 5 показывают приращение температуры калориметра в результате выделения тепла при растворении. Это приращение выражено в делениях прибора (n) и в градусах (°С). Графы 6,7 (ΔT) содержат величину приращения температуры калориметра при растворении 1 *г* породы. В графе 8 даны величины теплот растворения пород в *кал/г*.

Из табл. 1 видно, что теплоты растворения горных пород Салаирского месторождения изменяются в широких пределах. Наименьшей теплотой растворения (272 *кал/г* или 27224 *кал/г · моль*) характеризуется крупнокристаллический белый кальцит гидротермального генезиса (из кварц-кальцит-флюоритовой жилы), наибольшей (1242, 12 *кал/г*) — диабаз.

Измерения интегральных теплот растворения в плавиковой кислоте четырех разновидностей карбонатных пород позволяют отметить, что у близких по вещественному составу пород (например, кальцит, известняк, мрамор) теплоты растворения значительно изменяются в зависимости от их структурных особенностей, условий образования и геологической истории. Так, неизмененные известняки девона имеют теплоту растворения 401,81 *кал/г*, известняки мраморизованные (обр. 4) — 591,89 *кал/г*, гидротермальный кальцит — 272 *кал/г*.

Не менее интересен факт заметного различия теплот растворения карбонатных пород осадочного происхождения (обр. 4, 5, табл. 1) и карбонатных образований гидротермального генезиса (обр. 2, 3). Если теплота растворения первых в среднем равна примерно 500 *кал/г*, то вторых — 300 *кал/г*.

Обогащение карбонатов органическим материалом (черный кальцит) вызывает заметное возрастание величины теплоты растворения (до 377 *кал/г*).

Сорское месторождение расположено в зоне контакта меланократовых пород (роговообманковые и биотит-роговообманковые диориты, гранодиориты, сиенито-диориты и сиениты) с лейкократовыми гранитами. Определение интегральных теплот растворения проведено для сиенитов, диабазов и карбонатных пород. При этом сделана попытка оценить величины изменения теплот растворения диабазов и сиенитов при выветривании и перекристаллизации. В общей сложности измерения проведены на 8 образцах. Краткие характеристики их даны в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что разнотипные горные породы Соры значительно отличаются друг от друга. Так, минимальной теплотой растворения (234,3 *кал/г*) характеризуется кальцит (обр. 7), а наибольшей — диабазы. Выветривание сиенитов и диабазов понижает их теплоты растворения.

Как уже отмечалось, серовато-белая карбонатная порода Сорского рудного поля по величине теплоты растворения (234,31 *кал/г*) приближается к гидротермальному кальциту Салаира.

Ряд образцов сиенитов на разных стадиях выветривания характеризуется уменьшением теплот растворения от 821,49 *кал/г* (наименее выветрелый) до 308,65 *кал/г* (каолинизированный сиенит). Плотность пород в этом ряду также уменьшается — 2,50; 2,10; около 1,60 *г/см*^{3}. Если провести пересчет теплот образования на 1 *см*^{3} породы, то получаются следующие циф-

Теплоты растворения горных пород Сорского месторождения в *HF*

Образец	Порода	Навеска, *г*	Приращение *T*		Δ *T*, *кал/г*		Теплота растворения, Δ *H*, *кал/г*
			n	°C	°C	Средн.	
7	Карбонат светло-серый, тонкозернистый, массивный	0,500 0,500 0,500	44 46 39	1,23 1,69 0,81	2,46 3,38 1,62	2,49	234,31
8	Диабаз зеленосерый, мелкозернистый с порфировыми выделениями роговой обманки и пироксена	0,200 0,100 0,100 0,200	130 69 85 98	2,09 1,11 1,39 1,58	10,45 11,10 13,87 15,80	12,80	1204,48
9	Диабаз выветрелый, почти полное оглинение	0,100 0,100 0,100	37 34 41	0,50 0,558 0,661	5,90 5,48 6,61	5,59	563,66
10	Сиенит розовый, среднезернистый	0,200 0,200 0,200	90,5 117 118	1,46 1,89 1,89	7,30 9,45 9,45	8,73	821,49
11	Сиенит выветрелый, желтовато-белый	0,200 0,200 0,200 0,200 0,200	103 103 89 83 80	1,66 1,66 1,43 1,33 1,29	8,30 8,30 7,15 6,65 6,45	7,57	721,34
12	Сиенит каолинизированный	0,200 0,200 0,200	34 38 39	0,548 0,61 0,81	2,74 3,05 4,05	3,28	308,65
14	Диабаз из центра дайки	0,200 0,200 0,200	1,05 1,10 1,07	1,69 1,77 1,77	8,45 8,85 8,65	8,65	813,96
15	Диабаз из контакта дайки	0,200 0,200 0,200	85 64 65	1,387 1,03 1,04	6,93 5,15 5,20	5,76	542,02

ры: 2053, 75; 1495,9; 493,7 *кал/см*^{3}, что еще отчетливее подтверждает факт уменьшения теплоты растворения сиенитов при выветривании.

Образцы диабазовых порфиритов отличаются степенью раскристаллизации. Диабаз из контакта имеет роговиковоподобную структуру (закаленный слой дайки), из центральной части дайки более зернистый с плагиоклазом в виде порфировых выделений. Теплоты растворения этих двух разновидностей также различны (см. табл. 2). У первого она на 272 *кал/г* меньше, чем у второго. Таким образом, теплота кристаллизации диабазового порфирита равна примерно 270 *кал/г*.

Измерение образцов 8 и 9 дает порядок изменения теплот растворения диабазов при выветривании. Почти полное оглинение диабаза сопровождается уменьшением его теплоты растворения на 640 *кал/г* (с 1204 до 563,6 *кал/г*).

О СООТНОШЕНИИ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ

Разностный метод растворения позволяет получить ценный материал по величинам тепловых эффектов реакций различных процессов и фазовых переходов (теплоты гидратации, раскристаллизации стекла, изоморфизм и т. д.), а знание тепловых эффектов реакций, в свою очередь, дает возможность рассчитать теплоты образования.

В соответствии с законом Гесса тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ.

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{исх}}.$$

Воспользуемся этим законом для проверки полученных нами теплот образования кальцитов, для которых можно написать химическую реакцию взаимодействия с *HF*:

$$CaCO_3 + 2HF \rightarrow CaF_2 + H_2O + CO_2 - \Delta H,$$

ΔH — тепловой эффект реакции, измеряемый нами в калориметре. Перепишем реакцию в обозначениях термохимии

$$\Delta H_{CaCO_3} + 2\Delta H_{HF} \rightarrow \Delta H_{CaF_2} + \Delta H_{H_2O} + \Delta H_{CO_2} - \Delta H.$$

В таблицах термодинамических величин [3, 7] находим стандартные значения величин теплот образования участвующих в реакции веществ:

$$\Delta H_{CaF_2} = 290{,}2 \text{ } ккал/моль;$$

$$\Delta H_{CO_2} = 94{,}05 \text{ } ккал/моль;$$

$$\Delta H_{H_2O} = 68{,}31 \text{ } ккал/моль.$$

Предположим, что ΔH_{CaCO_3} нам не известна и ее необходимо определить, исходя из теплового эффекта реакции, полученного нами и равного 272 *кал/г*. Переведя эту величину в *ккал/моль* (молекулярный вес $CaCO_3$ = = 100,1), получим величину 27,2 *ккал/моль*.
Тогда

$$\Delta H_{CaCO_3} = \Delta H_{CaF_2} + \Delta H_{H_2O} + \Delta H_{CO_2} - 2\Delta H_{HF} - 27{,}2;$$

$$\Delta H_{CaCO_3} = 297{,}2 \text{ } ккал/моль.$$

В таблицах О. Кубашевского и Эванса [7] ΔH_{CaCO_3} равна $-288{,}4 \pm \pm 0{,}7$ *ккал/моль*. Расхождение между этой величиной и полученной нами достигает для белого кальцита Салаирского месторождения 9,0 *ккал/моль*, или 0,9 *кал/г*, что составляет около 3%. Более точные результаты получены для черного кальцита (ΔH = 286,4 *ккал/моль*), кембрийского известняка (обр 4; ΔH = 264,8) и девонского известняка (обр. 5; ΔH = 283,9 *ккал/моль*.)

Если для простых веществ переход от теплот растворения к теплотам образования не представляет больших трудностей, то в случае сложных объектов (горные породы) или процессов, для которых невозможно дать термохимическое уравнение, теплота образования не может быть вычислена описанным способом. Однако и в этом случае теплота растворения горных пород является относительной характеристикой энергетического состояния последних.

При изучении генетических рядов горных пород (ряд метаморфизма, ряд выветривания, ряд оруденения и т. д.) знание тепловых эффектов на отдельных стадиях изменения позволяет подойти к вопросу об энергетическом балансе процесса.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования по измерению теплоты растворения и образования горных пород и минералов позволяют отметить следующее.

1. В технической и геологической литературе отсутствуют сведения о теплотах образования горных пород, что затрудняет энергетический анализ геологических процессов.

2. В лаборатории физических свойств горных пород (ИГиГ СО АН СССР) изготовлен платиновый микрокалориметр, позволяющий проводить определения теплот растворения и образования горных пород в полевых и лабораторных условиях.

3. Проведено измерение теплот растворения горных пород двух полиметаллических месторождений. По величинам теплот растворения горные породы значительно отличаются друг от друга. Различные изменения горных пород (выветривание, перекристаллизация и др.) вызывают закономерные изменения величин теплот растворения последних. Имеется возможность получить энергетические характеристики различных вторичных геологических процессов.

4. Теплота растворения карбонатных пород зависит от условий образования их и метаморфизма. Так, теплота растворения гидротермального кальцита в *HF* равна в среднем 810 *кал/см*^{3}; теплота растворения известняка достигает 1250 *кал/см*^{3}.

5. Сравнение табличных величин ΔH с полученными свидетельствует о их значительном расхождении. Это и понятно, так как стандартные термодинамические параметры даются для наиболее чистых соединений, чего нельзя ожидать от природных соединений. Это обстоятельство ставит перед необходимостью изучения реальных природных минералов и горных пород в отношении их теплофизических и калорических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ансберг Н. А. О соотношении внутренних и внешних источников энергии геологических процессов. Вест. ЛГУ, серия геол. и географ., 1964, вып. 1, № 6.
2. Берч Д., Шерер Д., Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. ИЛ, 1949.
3. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф. и др. Термодинамические константы неорганических веществ. М., Изд. АН СССР, 1949.
4. Казанли Д. Н. Расчет температурных полей интрузивных тел. «Изв. АН КазССР», серия геол., 1949, вып. 11.
5. Казанли Д. Н. Температурные поля интрузивных тел и их роль в контактовом и рудном минералообразовании. «Изв. АН КазССР», серия геол., 1952, вып. 12.
6. Казицын Ю. В. Энергетика постмагматических процессов. Петрографический сб. ВСЕГЕИ, 1962, № 4.
7. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. ИЛ. М., 1954.
8. Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во ЛГУ, 1957.
9. Лебедев В. И. Тепловой поток, метаморфизм и возможный механизм образования геосинклиналей. Вест. ЛГУ, серия геол. и географ., 1964, вып. I, № 6.
10. Синицын В. М. Роль солнечной энергии в развитии земной коры. Вест. ЛГУ, серия геол. и географ., 1964, вып. I, № 6.
11. Эйтель В. Физическая химия силикатов. ОНТИ — Химтеорет. Л., 1936.
12. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Functionen aus Fhysik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik. Bd. 3, Astronomie und Geophysik, 1952. Berlin—Göttingen — Heidelberg, Springer — Verlag.

УДК 550.41 + 553.411

А. Л. ПАВЛОВ, Л. К. ПАВЛОВА

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ПОВЕДЕНИЯ ЗОЛОТА В ПРОЦЕССЕ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Одним из наименее изученных вопросов в проблеме образования золоторудных месторождений является термодинамика миграции золота в водных растворах и силикатных расплавах и его осаждение в виде самородного металла. Между тем имеющийся в геологии обширный материал по парагенетическим минеральным ассоциациям золоторудных месторождений, содержанию золота в различных типах геологических образований и термохимическим константам для различных соединений золота и его спутников позволяет проследить поведение этого элемента в различных физико-химических условиях. Прежде всего это касается форм миграции золота в водных растворах неодинаковой кислотности-щелочности при наличии в системе различных комплексообразователей (кислорода, хлора, серы и др.). Проведенные нами термодинамические исследования показали, что возникновение кислородных, хлоридных и сульфидных комплексов золота возможно только в определенном интервале значений *Eh*, *pH* и активности комплексообразователей; позволили дополнительно уточнить параметры полей устойчивости кислородных, хлоридных и сульфидных комплексов золота, что послужило в дальнейшем основой для парагенетического анализа разных типов золоторудных месторождений. В то же время характер взаимодействия различных комплексов золота с поровыми растворами, локализованными в пределах определенных типов вмещающих пород, дал возможность выявить четкую закономерность в осаждении золота при наличии в системах высоких содержаний средних оснований и особенно железа. Правомерность проводимых нами расчетов сверялась с результатами геологических исследований многих авторов, а также с данными радиоактивационного анализа на золото пород и минералов, любезно представленных нам Ю. Г. Щербаковым, Ф. П. Кренделевым, Н. В. Росляковой и выполненных одним из авторов настоящей статьи.

Комплексное использование термодинамических расчетов и результатов радиоактивационного анализа позволило уточнить генетическую связь золотого оруденения с гранитоидными массивами, субвулканическими телами порфиров и частично с лейкократовыми разностями сиенитов. В этом отношении определенный интерес представляют участки развития гранитизации, порфиризации и сиенитизации, при которых в гидротермальный процесс вовлекается не только то золото, которое привносится из глубины, но и заимствованное из замещаемых пород. Особенно это характерно для замещаемых толщ, содержащих тела основных и ультраосновных пород, обогащенных золотом.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ ЗОЛОТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В последнее время в геологической литературе появилось большое количество работ, посвященных вопросу о формах миграции золота и его осаждении в водных системах. Расчетные данные, важные для дальнейшего анализа геохимической миграции золота, имеются у К. Краускопфа [22], М. Пурбэ [23], Р. Гаррелса [4], П. Клоке и В. Келли [21] и др. Опираясь на эти данные, сделаем полный обзор поведения золота с построением в координатах Eh — pH и pH — активность ионов полей устойчивости его труднорастворимых соединений комплексных анионов и элементарных катионов.

По Б. В. Некрасову [8] золото в растворенном состоянии может находиться либо в кислых растворах в катионной форме, либо в щелочных в виде кислородных комплексных анионов. Для первого случая уравнение равновесия может быть записано так:

$$Au(OH)_3 = Au^{+3} + 3OH^-. \quad (1)$$

Вследствие того, что произведение растворимости L составляет $10^{-45,07}$, мы можем записать следующее уравнение:

$$10^{-45,07} = [Au^{+3}][OH^-]^3. \quad (2)$$

Выразив в уравнении (2) значение $[OH^-]$ через константу диссоциации воды (K_W), равную 10^{-14} и $[H^+]$, и, прологарифмировав его, найдем, что

$$pH = -1,02 - 0,33 \lg a_{Au^{+3}}. \quad (3)$$

Полученная функциональная зависимость между кислотностью раствора и активностью ионов трехвалентного золота позволяет наметить на диаграмме в координатах pH среды — активность ионов золота возможное поле устойчивости последнего в растворенном состоянии. Так как значение активности ионов металлов в водных растворах менее 10^{-6}—10^{-8} для рудообразующих процессов не имеет смысла (раствор практически стерилен по золоту), находим, что pH кислых растворов, несущих золото, не должен превышать 1,62, что соответствует этому предельному значению активности.

С другой стороны, зная, что соединение золота с кислородом относится к амфотерным окислам, определим интервалы pH щелочной области, где золото будет находиться в растворе в виде комплексных анионов типа $H_2AuO_3^-$, $HAuO_3^{-2}$ и AuO_3^{-3}. Реакция равновесия для этого случая может быть представлена в виде

$$Au(OH)_3 = H_2AuO_3^- + H^+, \quad (4)$$

для которой свободная энергия $\Delta F^\circ = 23,5$ *ккал/моль*. Согласно уравнению

$$\Delta F^\circ = -1,3643 \lg K \quad (5)$$

находим константу равновесия реакции, которая равна $10^{-17,23}$.

Отсюда

$$10^{-17,23} = \frac{[H_2AuO_3^-][H^+]}{[Au(OH)_3]}. \quad (6)$$

Подставив в уравнение (6) значение активности твердой фазы $Au(OH)_3$, равной 1, и прологарифмировав его, находим, что

$$pH = 17,23 - \lg a_{H_2AuO_3^-}.$$

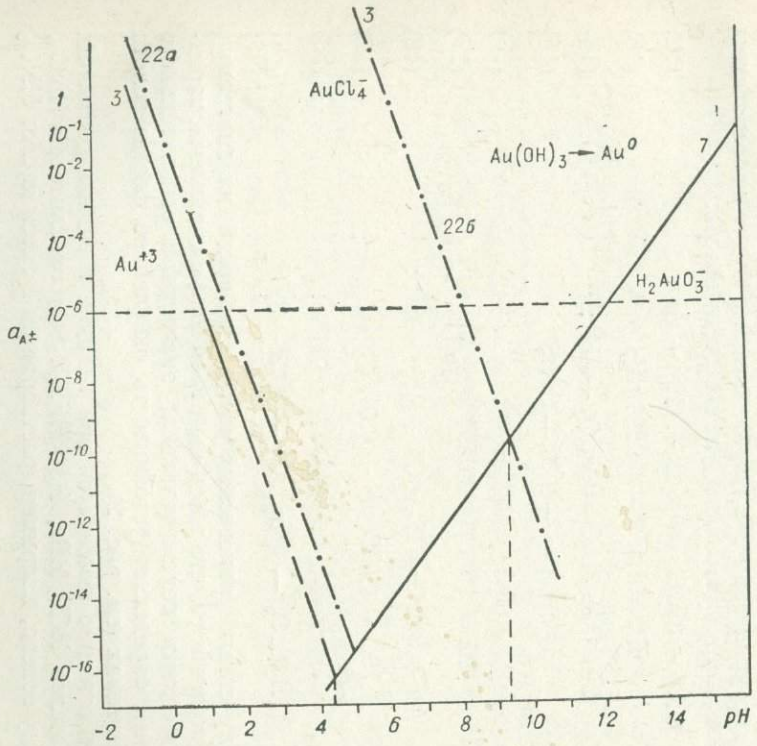


Рис. 1. Зависимость соотношения устойчивости некоторых соединений золота от *pH* и активности его хлоридных и кислородных анионов и элементарных катионов при активности ионов хлора 10^{-1} (уравнение 22б) и 10^{-6} (уравнение 22а).

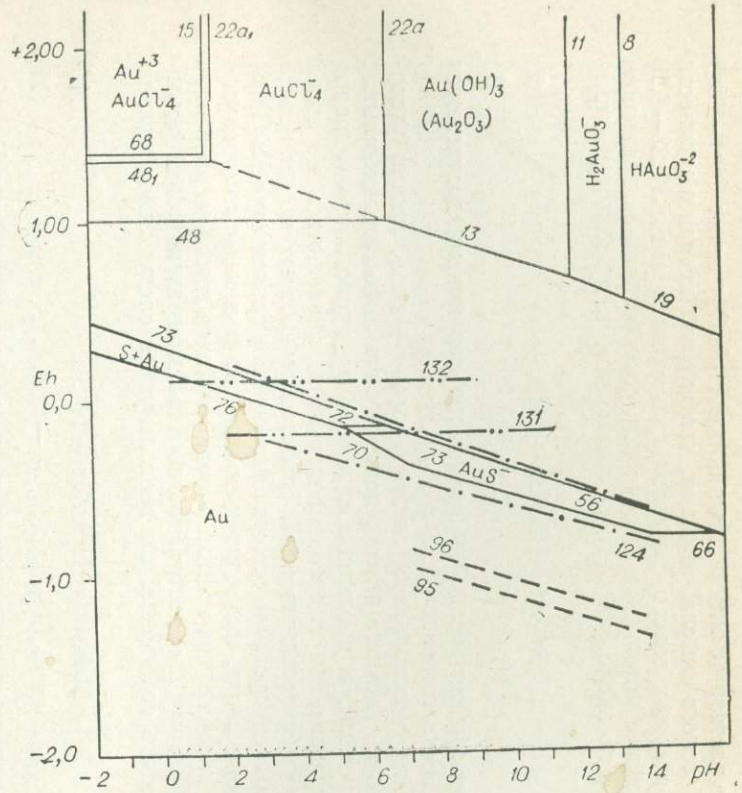


Рис. 2. Сводная диаграмма полей устойчивости соединений золота в воде при 25° С и 1 *атм* общего давления с нанесением на нее результатов анализа некоторых парагенетических минеральных ассоциаций золоторудных месторождений. Сумма растворенной серы равна 10^{-1}, сумма растворенных хлоридных компонентов 10^{-1}, (уравнения 22а и 48) и 10^{-6} (уравнения 22а и 48). Поле устойчивости комплекса AuS^- вычислено из расчета изменения его активности в пределах от 10^{-1} до 10^{-6}.

Предполагая, что растворы с активностью ионов $H_2AuO_3^-$ менее 10^{-6}—10^{-8} не имеют практического смысла, находим, что нижний предел щелочности (*pH*) растворов, несущих золото, не должен опускаться ниже 11,23—9,23 (рис. 1). Дальнейшее повышение щелочности, способствующее ионизации соединений золота по кислотному типу, описывается следующими реакциями:

$$H_2AuO_3^- = HAuO_3^{-2} + H^+, \quad (8)$$

$$HAuO_3^{-2} = AuO_3^{-3} + H^+. \quad (9)$$

Равновесные соотношения между вышеупомянутыми ионами достигаются при *pH*, равном соответственно 13,28 и 15,98.

Таким образом, рассматривая систему золото + вода, можно утверждать, что растворы, несущие золото, должны быть либо сильнокислыми, либо сильнощелочными. В противном случае будет происходить гидролиз соединения с образованием гидроокислов золота, являющихся по своей природе неустойчивыми соединениями, разложение которых может приводить к образованию самородного золота. Дальнейшее разложение $Au(OH)_3$, ввиду его неустойчивости, приводит к появлению в системе самородного золота. В общем виде система золото + вода наиболее детально разобрана М. Пурбэ [23]. Поэтому для построения сводной диаграммы полей устойчивости золота и его соединений мы воспользуемся следующими уравнениями [23]:

$$H_3AuO_3 = H_2AuO_3^- + H^+, \quad (10)$$

$$pH = 11{,}74 + \lg a_{H_2AuO_3^-} - \lg a_{H_3AuO_3}. \quad (11)$$

Согласно последнему уравнению находим, что равные активности $H_2AuO_3^-$ и H_3AuO_3 возможны при $pH = 11{,}74$, что соответствует изоэлектрической точке для золота (см. статью А. Л. Павлова в наст. сборнике).

Приведем другие уравнения М. Пурбэ, которые будут использованы нами для построения диаграммы полей устойчивости золота:

$$2Au + 3H_2O = Au_2O_3 + 6H^+ + 6e^-; \quad (12)$$

$$Eh = 1{,}457 - 0{,}0591\,pH; \quad (13)$$

$$2Au^{+3} + 3H_2O = Au_2O_3 + 6H^+; \quad (14)$$

$$\lg a_{Au^{+3}} = -2{,}08 - 3pH; \quad (15)$$

$$Au + Au^{+1} + e^-; \quad (16)$$

$$Eh = 1{,}692 + 0{,}0591 \lg a_{Au^+}; \quad (17)$$

$$Au + 3H_2O = H_2AuO_3^- + 4H^+ + 3e^-; \quad (18)$$

$$Eh = 1{,}796 - 0{,}0788pH + 0{,}0197 \lg a_{H_2AuO_3^-}; \quad (19)$$

$$Au^{+3} + 3H_2O = H_3AuO_3 + 3H^+; \quad (20)$$

$$\lg [H_3AuO_3] - \lg a_{Au^{+3}} = -3{,}43 - 3pH. \quad (21)$$

Нанесение полученных равновесных взаимоотношений на диаграмму *Eh* — *pH* (рис. 2) показывает, что здесь мы имеем дело с системами, характеризующимися высокими положительными значениями окислительного потенциала, который определяет устойчивость окисленной формы золота в различных соединениях (см. рис. 2).

Положение существенно изменяется при наличии в водных растворах комплексообразователей HCl, HBr, HJ, HF, H_2S и окислителей HNO_3, MnO_2 и др. Поэтому золото, например, растворяется в смеси кислот HNO_3

и HCl, из которых HNO_3 — хороший окислитель, а HCl — хороший комплексообразователь [8]. Подтверждением этому могут служить и эксперименты Брокау [14, стр. 121], показавшие, что в нейтральной среде при смешении $MnSO_4$ и $AuCl_3$ золото не выпадает из раствора, тогда как при добавлении щелочей происходит его выпадение вместе с MnO_2. В кислых растворах процесс идет в обратном направлении. Очевидно, что с ростом активности ионов хлора возрастет и растворимость золота в связи с образованием комплекса $AuCl_4^-$. Действительно, для данного случая реакция равновесия в общем виде может быть записана так:

$$AuCl_4^- + 3H_2O = Au(OH)_3 + 3H^+ + 4Cl^-; \qquad (22)$$

$$\Delta F^\circ = 31{,}57 \text{ ккал/моль}, \quad K = 10^{-22{,}55}.$$

Прологарифмированное уравнение константы равновесия с общепринятыми допущениями представлено следующим выражением:

$$pH = 7{,}52 + 1{,}33 \lg a_{Cl^-} - 0{,}33 \lg a_{AuCl_4^-}. \qquad (22а)$$

Предполагая высокую активность ионов хлора в гипотетических растворах, близкую, например, 10^{-1}, находим функциональную зависимость между pH раствора и активностью ионов $AuCl_4^-$

$$pH = 6{,}19 - 0{,}33 \lg a_{AuCl_4^-}. \qquad (22б)$$

Теперь нетрудно убедиться, что при изменении активности $AuCl_4^-$ в пределах от 10^{-1} до 10^{-6} pH раствора может меняться от 6,52 до 8,17. При минимальной же активности Cl^-, близкой к 10^{-6}, активность ионов $AuCl_4^-$ может колебаться в пределах от 10^{-1} до 10^{-6} при pH — от 0,13 до 1,52. Сравнивая последний результат с данными по уравнению (3), мы убеждаемся, что активность ионов-комплексообразователей ниже величины 10^{-6} не может играть существенной роли в рудообразующих водных системах. В данном конкретном случае при pH, близком к 1,5, активности хлоридного комплекса золота и его элементарного катиона (Au^{+3}) близки между собой.

Приведенный расчетный материал показывает, что pH гипотетических растворов, в которых может переноситься золото в виде комплексного иона $AuCl_4^-$ в количествах, представляющих интерес для геологов, должен колебаться в пределах от —0,13 до 8,17. При этом чем выше активность ионов хлора, тем ниже может быть кислотность рудообразующего раствора. Подобные расчеты в какой-то мере совпадают с данными П. Клоке и В. Келли [21], которые на основании реакции

$$4Cl^- + Au^{+3} = AuCl_4^-, \qquad (23)$$

характеризующейся $\Delta F^\circ = -34{,}4$ *ккал/моль* и $K = 10^{25{,}2}$, находят, что разные активности ионов Au^{+3} и $AuCl_4^-$ достигаются при активности ионов Cl^-, близкой к $10^{-6{,}3}$. При этом повышение активности хлора в системе будет вести к повышению активности $AuCl_4^-$ и падению активности Au^{+3}.

Однако хлоридные комплексы золота в щелочных растворах становятся неустойчивыми, распадаясь с образованием гидроокиси золота (см. реакцию 22) или комплексного соединения, что может быть проиллюстрировано равновесной реакцией

$$4H^+ + 4Cl^- + H_2AuO_3^- = AuCl_4^- + 3H_2O; \qquad (24)$$

$$\Delta F^\circ = -55{,}1 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{40{,}4}.$$

Используя полученную величину константы равновесия, находим, что

$$pH = 10{,}1 - 0{,}25 \lg a_{AuCl_4^-} + \lg a_{Cl^-} - \lg a_{H_2AuO_3^-}. \qquad (25)$$

Отсюда следует, что активности ионов хлора 10^{-1}, равные активности $AuCl_4^-$ и $H_2AuO_3^-$, достигаются при $pH = 9{,}1$ (см. рис. 1).

Таким образом, при высокой активности ионов хлора возрастает устойчивость хлоридных комплексов золота и переход $AuCl_4^-$ в $H_2AuO_3^-$ осуществляется в основном при pH, близкой к изоэлектрической точке данного амфолита. Помимо перехода одних соединений золота в другие, намечаются пути выяснения причин, приводящих к образованию самородного золота при распаде его комплексов или гидратированных форм. Так, самоокисление и самовосстановление $Au(OH)_3$ до самородного золота в рассматриваемых нами системах может быть представлено в таком виде:

$$2Au(OH)_3 = 2Au + 3H_2O + 1{,}5O_2; \quad (26)$$

$$\Delta F^\circ = 31{,}47 \text{ } ккал/моль; \quad K = 10^{-23{,}06};$$

$$\lg P_{O_2} = -15{,}38. \quad (27)$$

Принимая во внимание предыдущее положение о возможности изменения pH раствора от $-0{,}13$ до 8,17, находим, что выпадение золота в самородном виде возможно при изменении парциального давления кислорода от $10^{-15{,}38}$ и ниже. Когда же образование самородного золота происходит в водной системе с хлором, уравнение равновесия, согласно данным Б. В. Некрасова [8], принимает вид:

$$2AuCl_4^- = 2Au + 3Cl_2 + 2Cl^-; \quad (28)$$

$$\Delta F^\circ = 54{,}65 \text{ } ккал/моль; \quad K = 10^{-39{,}03};$$

$$-39{,}03 = 3 \lg P_{Cl_2} + 2 \lg a_{Cl^-} - 2 \lg a_{AuCl_4^-}; \quad (29)$$

Для значений активности, равных 10^{-1} и 10^{-6}, равновесное уравнение P_{Cl_2} — $-a_{Cl^-}$ соответственно может быть представлено следующими выражениями:

$$-3 \lg P_{Cl_2} = 41{,}03 + 2 \lg a_{Cl^-}; \quad (30)$$

$$-3 \lg P_{Cl_2} = 51{,}03 + 2 \lg a_{Cl^-}. \quad (31)$$

Полученная функциональная зависимость показывает, что изменение активностей ионов хлора от 10^{-1} до 10^{-6}, приводя к изменению равновесного парциального давления хлора от $10^{-13{,}01}$ до $10^{-9{,}68}$ и от $10^{-16{,}34}$ до $10^{-13{,}01}$, контролирует образование в системе самородного золота.

Попытки выяснить возможные параметры растворов, в которых может иметь место миграция золота, предпринимались и ранее. Так, в работе по растворимости золота К. Краускопф [22], ссылаясь на В. Латимера, приводит ряд химических уравнений, характеризующих поведение золота в кислых и щелочных условиях. Наибольший интерес для процессов рудообразования представляют суммарные реакции поведения золота в кислых условиях

$$Au + 3H^+ + 4Cl^- = AuCl_4^- + 1{,}5H_2; \quad (32)$$

$$3Au + 6H^+ + 1{,}5O_2 + 8Cl^- = 2AuCl_4^- + 3H_2O. \quad (33)$$

В этом случае, по мнению К. Краускопфа [22], наличие в системе ионов трехвалентного железа и двухвалентной меди может привести к окислению золота и переводу его в раствор согласно следующим уравнениям:

$$Au + 3Fe^{+3} + 4Cl^- = AuCl_4^- + 3Fe^{+2}; \quad (34)$$

$$\Delta F^\circ = 16{,}0 \text{ } ккал/моль; \quad K = 10^{-12{,}0};$$

$$Au + 3Cu^{+2} + 10Cl^- = AuCl_4^- + 3CuCl_2^-; \quad (35)$$

$$\Delta F^\circ = 34{,}5 \text{ } ккал/моль; \quad K = 10^{-25}.$$

Приведенные уравнения интересны прежде всего с позиций возможности осаждения золота из кислых растворов с высокими положительными значениями окислительного потенциала при появлении в системе двухвалентного железа и трехвалентной меди. Для этого составлено уравнение константы равновесия реакции (34)

$$10^{-12} = \frac{[AuCl_4^-][Fe^{+2}]^3}{[Cl^-]^4[Fe^{+3}]^3}, \tag{36}$$

которое после логарифмирования принимает вид:

$$4 \lg a_{Cl^-} = 12{,}0 + \lg a_{AuCl_4^-} + 3 \lg \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}. \tag{37}$$

Предполагая наличие в системе высокой активности ионов хлора (10^{-1}) и минимальную активность хлоридного комплекса золота (ввиду выпадения самородного золота) не ниже 10^{-6}, находим, что

$$\lg a_{Fe^{+3}} - 3{,}33 = \lg a_{Fe^{+2}} \tag{38}$$

или

$$\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]} = 10^{-3{,}33}. \tag{39}$$

Проделаем такие же расчеты и для уравнения (35)

$$10^{-25{,}0} = \frac{[AuCl_4^-][CuCl_2^-]^3}{[Cl^-]^{10}[Cu^{+2}]^3}; \tag{40}$$

$$10 \lg a_{Cl^-} = 25{,}0 + \lg a_{AuCl_4^-} + 3 \lg \frac{[CuCl_2^-]}{[Cu^{+2}]}; \tag{41}$$

$$\frac{[CuCl_2^-]}{[Cu^{+2}]} = 10^{-9{,}66}. \tag{42}$$

Из вышеизложенных расчетов и особенно из уравнений (39) и (42) следует, что увеличение данных соотношений в изучаемых системах будет говорить о тенденции преобладания растворения золота над его отложением и наоборот. В данном случае обогащение гидротермальной системы катионными соединениями одновалентной меди и двухвалентного железа по сравнению с первичной гидротермальной системой, содержавшей ионы двухвалентной меди и трехвалентного железа, указывает на преобладание процессов растворения золота над отложением и наоборот.

В щелочных условиях при отсутствии серы К. Краускопф [22] предлагает следующий механизм возможного переноса золота:

$$AuCl_4^- + 4OH^- = AuO_2^- + 2H_2O + 4Cl^-; \tag{43}$$

$$2Au + 1{,}5O_2 + 2OH^- = 2AuO_2^- + H_2O. \tag{44}$$

Для последней реакции $\Delta F^\circ = 14{,}0$ *ккал*, $K = 10^{-10}$. Поэтому, согласно имеющейся константе равновесия, запишем следующие выражения:

$$10^{-10} = 2 \lg a_{AuO_2^-} + 28 - 2pH - 1{,}5 \lg P_{O_2}; \tag{45}$$

$$pH = 18 + \lg a_{AuO_2^-} - 1{,}5 \lg P_{O_2}. \tag{46}$$

При $P_{O_2} = 1$ *атм* и минимальной активности AuO_2^- в растворе, близкой к 10^{-6}—10^{-8}, *pH* будет колебаться в пределах 12—10. Подобная интерпретация подтверждает приведенное выше предположение о возможности переноса золота в щелочных условиях и его отложении в самородном состоянии при общем снижении щелочности системы.

Все расчеты и уравнения, приведенные выше, за исключением некоторых равновесных реакций М. Пурбэ [23], характеризуют функциональные зависимости между кислотностью-щелочностью среды и активностью компонентов рудообразующей системы (без учета влияния окислительно-восстановительного потенциала), которые имеют место при изменении валентности золота в процессе рудообразования. В последнее время, при выяснении возможных форм миграции золота в зоне окисления П. Клоке и В. Келли [21] были предложены суммарные окислительно-восстановительные реакции (частично заимствованные у В. Латимера), из которых нас интересуют следующие:

$$4Cl^- + Au = AuCl_4^- + 3e^-; \tag{47}$$

$$\Delta F^\circ = 69{,}2 \ ккал/моль; \ E^\circ = 1{,}00 \ в;$$

$$Eh = 1{,}00 + 0{,}02 \lg a_{AuCl_4^-} - 0{,}08 \lg a_{Cl^-}. \tag{48}$$

$$Au + Au^{+3} + 3e^-; \tag{49}$$

$$Eh = 1{,}5 + 0{,}02 \lg a_{Au^{+3}}. \tag{50}$$

Благодаря наличию ряда уравнений, характеризующих поведение золота в водных растворах, содержащих ионы-комплексообразователи, можно отстроить поля устойчивости соединений золота на диаграмме $Eh - pH$. Как показывает графическое изображение полученных функциональных зависимостей (см. рис. 2) в системе с золотом, устойчивость хлоридных и кислородных соединений последнего определяется высокими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала, снижение которого приводит к образованию самородного золота.

Однако при появлении в системе сероводорода, как это следует из работы К. Краускопфа [22], возможно образование комплексных ионов AuS_2^- и особенно AuS^-

$$Au + HS^- = AuS^- + 0{,}5H_2; \tag{51}$$

$$K = 10^{-6}; \ \Delta F^\circ_{AuS^-} = 11{,}0 \ ккал/моль.$$

Несомненно, самопроизвольное распадение комплексов AuS^- может приводить к образованию самородного золота, что видно из следующего равновесия:

$$2AuS^- + H^+ = S + 2Au + HS^-; \tag{52}$$

$$\Delta F^\circ = -19{,}0 \ ккал/моль; \ K = 10^{13{,}93};$$

$$pH = 13{,}93 - \lg a_{HS^-} + 2 \lg a_{AuS^-}. \tag{53}$$

Отсюда минимальная активность в растворе ионов AuS^-, близкая к 10^{-6}, может быть достигнута, например, в изоэлектрической точке ($pH = 11{,}23$) при активности HS^-, равной $10^{-9{,}3}$. Повышение активности AuS^- (например, до 10^{-2}) при том же значении pH может происходить с повышением активности ионов HS^- до $10^{-1{,}3}$. Реакцию разложения AuS^- представим и в виде полуреакции

$$AuS^- + H^+ + e^- = Au + HS^-; \tag{54}$$

$$\Delta F^\circ = -8{,}00 \ ккал/моль; \ K = 10^{5{,}9};$$

$$pH = 5{,}9 - \lg a_{HS^-} + \lg a_{AuS^-}. \tag{55}$$

Таким образом, если в гипотетической системе присутствуют в небольшом количестве ионы HS^- (например, 10^{-10}), то растворы, в которых AuS^- содержится в количестве не менее 10^{-6}, должны характеризоваться pH не

ниже 9,9 (по уравнению (53) при тех же предпосылках $pH = 11{,}93$). Из полученных функциональных зависимостей также следует, что pH растворов, несущих золото, при увеличении активности HS^- может падать, а при ее уменьшении увеличиваться. Но так как сероводородная кислота имеет две константы диссоциации ($K = 10^{-7.05}$ и $K = 10^{-12.9}$), а значит, интервал устойчивости и высокой активности HS^- возможен при $pH = 7{,}05$—$12{,}9$ (максимум при $pH = 9{,}98$), находим, что в растворе при активности $AuS^- = 10^{-6}$ активность HS^- может не превышать $10^{-10.8}$. Для полуреакции (54) нетрудно также рассчитать и уравнение окислительно-восстановительного потенциала, которое представляется как

$$Eh = 0{,}36 - 0{,}06pH + 0{,}06 \lg a_{AuS^-} - 0{,}06 \lg a_{HS^-}. \quad (56)$$

Для случая $a_{AuS^-} = 10^{-6}$ и $a_{HS^-} = 10^{-10}$;

$$Eh = 0{,}6 - 0{,}06pH. \quad (57)$$

Очевидно, что при $pH = 10$, $Eh = 0{,}0$. Все это позволяет дополнить выводы, сделанные нами ранее.

Полученное уравнение (56) дает нам возможность нанести на диаграмму Eh — pH поле устойчивости комплекса AuS^- при определенных заданных значениях активности гидросульфидных ионов и комплексных сульфидных ионов золота. В процессе работы выяснилось, что при высоком значении активности иона $HS^-(10^{-1})$ поле устойчивости сульфидного комплекса одновалентного золота располагается в области с отрицательными значениями Eh, отделяясь от полей устойчивости $AuCl_4^-$ и $H_2AuO_3^-$ полем самородного золота. Это, в свою очередь, дополнительно подтверждается низкими значениями активностей вышеуказанных ионов и ионов HS^- в единой системе. Проиллюстрируем данное положение следующей реакцией [22]:

$$2HS^- + AuO_2^- = AuS^- + S + 2OH^-; \quad (58)$$

$$\Delta F^\circ = -54{,}0 \text{ } ккал/моль; \quad K = 10^{39.6}.$$

Нетрудно рассчитать, что для данного равновесия зависимость между pH и активностью ионизированных частиц будет иметь вид:

$$pH = 33{,}8 - 0{,}5 \lg a_{AuS^-} + 0{,}5 \lg a_{AuO_2^-} + \lg a_{HS^-}. \quad (59)$$

При равных активностях комплексных ионов золота

$$pH = 33{,}8 + \lg a_{HS^-}. \quad (60)$$

Зная, что кислородные соединения золота при pH ниже 11,74 испытывают моляризацию (см. реакцию 11), находим возможную величину активности $HS^-(10^{-22.1})$. Таким образом, расчеты показали, что хлоридные, кислородные и сульфидные комплексы золота устойчивы в определенных физико-химических условиях. Например, анализ уравнения (19) подтверждает следующее: когда активность $H_2AuO_3^-$ равна 10^{-6}, что возможно в изоэлектрической точке ($pH = 11{,}23$), то $Eh = 0{,}78$ *в*. В случае постоянной щелочности системы снижение окислительно-восстановительного потенциала приведет к резкому падению активности ионов $H_2AuO_3^-$ в растворе (например, при $pH = 11{,}23$ и $Eh = 0$ активность $H_2AuO_3^-$ уже падает до величины 10^{-45}). Поэтому рудоносные щелочные растворы, характеризующиеся нулевыми и отрицательными значениями Eh, являются практически стерильными по содержанию комплексных ионов $H_2AuO_3^-$. Если же гидротермальные растворы обогащены продуктами диссоциации сероводородной кислоты (HS^-, S^{-2} и др.), в системе, характеризующейся отрицательными значениями Eh, возможно появление комплексных ионов одновалентного золота AuS^- Просчитаем один из вариантов равновесия

$$AuS^- + 3H_2O = H_2AuO_3^- + HS^- + 3H^+ + 2e^-; \quad (61)$$
$$\Delta F^0 = 116{,}28 \text{ ккал.}$$

Из уравнения

$$\Delta F^0 = E^0 \cdot n \cdot F, \quad (62)$$

где E° — стандартный потенциал, n — число свободных электронов, находим, что $E^\circ = 2{,}52$ *в*.

Теперь, согласно уравнению (4),

$$Eh = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg K, \quad (63)$$

$$Eh = 2{,}52 - 0{,}09pH + 0{,}03 \lg a_{HS^-} -$$
$$- 0{,}03 \lg a_{AuS^-} - 0{,}03 \lg a_{H_2AuO_3^-}. \quad (64)$$

Принимая во внимание результаты, полученные при анализе ряда уравнений ($pH = 11{,}23$; $a_{HS^-} = 10^{-22{,}1}$; $a_{AuS^-} = a_{H_2AuO_3^-}$), определяем величину окислительно-восстановительного потенциала ($Eh = 0{,}84$ *в*).

Таким образом, в гипотетических рудоносных растворах с сероводородом (или продуктами его диссоциации), имеющих Eh менее 0,84 *в*, будут находиться не кислородсодержащие анионы золота, а сульфидные анионы AuS^-.

В поле устойчивости ионов S^{-2} равновесие записывается как

$$Au + S^{-2} = AuS^- + e^-; \quad (65)$$
$$\Delta F^0 = -11{,}1 \text{ ккал/моль}, \quad E^0 = -0{,}48 \text{в}.$$
$$Eh = -0{,}48 + 0{,}06 \lg a_{AuS^-} + 0{,}06 \lg a_{S^{-2}}.$$

Зная, что поле устойчивости S^{-2} располагается в зоне высокой щелочности ($pH = 14$ и выше), находим, что при активности $S^{-2} = 10^{-1}$ и AuS^-, равной 10^{-6}, величина окислительно-восстановительного потенциала для равновесия золота и сульфидных комплексов золота составляет —0,78 *в*.

Приведенный расчетный материал еще не полностью позволяет охарактеризовать поведение золота в водных системах, так как для окончательного построения сводной диаграммы полей устойчивости золота мы должны принять во внимание еще ряд возможных равновесных взаимоотношений:

$$Au = Au^{+3} + 3e^-; \quad (67)$$
$$Eh = 1{,}5 + 0{,}02 \lg a_{Au^{+3}}. \quad (68)$$
$$Au + H_2S = AuS^- + 2H^+ + e^-; \quad (69)$$
$$\Delta F^0 = 17{,}54 \text{ ккал/моль}; \quad E^0 = 0{,}8 \text{в};$$
$$Eh = 0{,}8 + 0{,}06 \lg a_{AuS^-} - 0{,}12pH - 0{,}06 \lg a_{H_2S}. \quad (70)$$
$$Au + S + e^- = AuS^-; \quad (71)$$
$$\Delta F^0 = 11{,}0 \text{ ккал/моль}; \quad E^0 = 0{,}5 \text{в};$$
$$-Eh = 0{,}5 + 0{,}06 \lg a_{AuS^-}. \quad (72)$$
$$AuS^- + 4H_2O = SO_4^{-2} + Au + 8H^+ + 7e^-; \quad (73)$$
$$\Delta F^0 = 38{,}42 \text{ ккал/моль}; \quad E^0 = 0{,}24 \text{в};$$
$$Eh = 0{,}24 - 0{,}07\,pH + 0{,}01 \lg a_{SO_4^{-2}} - 0{,}01 \lg a_{AuS^-}; \quad (74)$$
$$Au + H_2S = Au + S^0 + 2H^+ + 2e^-. \quad (75)$$

$$Eh = 0{,}14 + 0{,}06\,pH - 0{,}03 \lg a_{H_2S}. \qquad (76)$$

Полученная диаграмма, в какой-то мере напоминающая подобные же диаграммы Дж. Филлипса [4, стр. 234—235], составлена нами для конкретных условий и при определенных допущениях. В частности, нами отображено изменение полей устойчивости соответствующих соединений и ионов при изменении активностей ионизированных частиц равновесных реакций от 10^{-1} до 10^{-6}. Исключение составляют лишь продукты диссоциации сероводородной кислоты, активность ионизированных частиц которой, как правило, принималась нами не менее 10^{-1}. Нетрудно убедиться, что снижение активности ионизированных продуктов диссоциации сероводородной кислоты резко сокращает поле устойчивости сульфидного иона одновалентного золота. На диаграмме четко видно, что миграция золота в водных растворах возможна при положительных и отрицательных значениях окислительно-восстановительного потенциала. При этом миграция золота в растворах повышенной кислотности усиливается в присутствии ионов хлора. В растворах повышенной щелочности и высоком положительном значении *Eh* миграция золота происходит в виде его комплексных кислородных соединений. В случае отрицательных значений *Eh* перенос золота осуществляется преимущественно в нейтральных и щелочных растворах в виде сульфидного комплекса AuS^-. Из диаграммы также видно, что поля устойчивости элементарных ионов золота и его хлоридных и кислородных комплексов разделяются полем устойчивости самородного золота.

Осаждение золота в кислых условиях. Из сказанного выше следует, что, например, в солянокислой среде при воздействии на нее растворов с H_2S возможно осаждение черного сульфида золота в виде Au_2S_3 [6,8]. С течением времени Au_2S_3 самоокисляется — самовосстанавливается с образованием самородного золота и серной кислоты

$$4Au_2S_3 + 12H_2O = 8Au + 3H_2SO_4 + 9H_2S. \qquad (77)$$

В целом равновесная реакция для ультракислых условий может быть представлена в следующем виде:

$$Au^{+3} + 4H_2O + H_2S = Au + H_2SO_4 + 8H^+ + 5e^-; \qquad (78)$$

$$\Delta F^0 = -47{,}64 \text{ } ккал/моль.$$

Суммарный эффект реакции (78) может быть представлен как конечный результат двух реакций: 1) окисления H_2S до H_2SO_4 и 2) окисления самородного золота до трехвалентного состояния. Для первой реакции, согласно Р. Гаррелсу [4],

$$Eh = 0{,}29 - 0{,}07pH + 0{,}007 \lg a_{HSO_4^-} - \\ - 0{,}007 \lg a_{H_2S}. \qquad (79)$$

Для второй — уравнение окислительно-восстановительного потенциала приведено нами выше (см. уравнение (68)). Путем совместного решения уравнений (79) и (69) находим, что в конечном итоге равновесие (78) зависит от активности ионизированных частиц *pH* и *Eh* раствора

$$Eh = -0{,}41 + 0{,}012\,(\lg a_{H_2SO_4} - \lg a_{H_2S} - \lg a_{Au^{+3}}) - 0{,}1pH. \qquad (80)$$

Анализ полученного уравнения показывает, что в реальных условиях (в поле устойчивости ионов Au^{+3} по *pH*) восстановление трехвалентного золота происходит при появлении ничтожных количеств сероводорода в поле устойчивости ионов HSO^- (или H_2SO_4). Суммарный электрохимический эффект реакции окисления-восстановления в системе золото + вода + H_2S, согласно реакции

$$Au + H_2S + 4H_2O = HSO_4^- + Au^{+3} + 9H^+ + 11e^-; \quad (81)$$

$$\Delta F^\circ = 156{,}96 \text{ ккал/моль}; \; E^\circ = 0{,}62 \text{ в};$$

имеет вид

$$Eh = 0{,}62 + 0{,}006 \lg a_{HSO_4^-} - 0{,}006 \lg a_{H_2S} - 0{,}05pH + 0{,}006 \lg a_{Au^{+3}}. \quad (82)$$

Полученное уравнение позволяет уточнить характер осаждения растворенного золота при появлении в системе сероводорода. Несомненно, что в кислых растворах с ионами хлора и наличием хлоридных комплексов золота появление в системе H_2S приводит к осаждению золота по реакции

$$8AuCl_4^- + 12H_2O + 3H_2S = 8Au + 3SO_4^{-2} + 32Cl^- + 30H^+; \quad (83)$$

$$\Delta F^\circ = -385{,}72 \text{ ккал/моль}; \; K = 10^{275{,}5};$$

$$pH = -9{,}18 + 0{,}1 \lg a_{SO_4^{-2}} + 1{,}06 \lg a_{Cl^-} - 0{,}1 \lg a_{H_2S} - 0{,}26 \lg a_{AuCl_4^-}. \quad (84)$$

Таким образом, появление в системе, содержащей ионы $AuCl_4^-$, даже незначительных количеств H_2S приводит к осаждению золота. Например, уже при минимальных значениях активности ионов H_2S, SO_4^{-2} и $AuCl_4^-$ с высокой активностью ионов хлора в системе (10^{-1}) водородный показатель (pH) не превышает величины —8,68, что говорит о резком смещении равновесия (83) вправо. Поэтому в зонах окисления золоторудных месторождений возможна миграция золота в виде хлоридных (вернее галоидных) соединений и появление зон вторичного обогащения на тех участках, для которых характерно присутствие H_2S и продуктов ее диссоциации, хотя бы в незначительных количествах. Потенциальными осадителями золота из хлоридных (галоидных) растворов могут быть и сульфидные минералы. В подтверждение этого приведем данные В. Эммонса из работы Ф. П. Чухрова об обогащении золотом верхних частей жил в сравнении с их глубокими участками, не подвергавшимися действию поверхностных агентов. По данным В. Эммонса, вторичное золото не наблюдается сколько-нибудь значительно ниже уровня грунтовых вод, так как оно быстро осаждается минералами сульфидных руд. По мнению Ф. В. Чухрова [14], в зоне окисления миграция золота связана с наличием в водах бромидов и йодидов, количества которых находятся в прямой зависимости от содержания в тех же водах хлоридов, в то время как осадителями золота могут быть сульфидные минералы, сульфат закисного железа, сернистый ангидрид, угольный ангидрид и сульфат серебра. Таким образом, если в природных условиях имеет место обогащение кислых рудообразующих растворов сероводородной кислотой в обстановке, способствующей переходу H_2S в H_2SO_4, то происходит выпадение золота в самородном виде при любых значениях водородного показателя (pH). При этом даже высокая активность ионов хлора не способствует устойчивости хлоридных комплексов золота в растворах.

Осаждение золота в щелочных условиях. Так как золото может переноситься щелочными растворами, выясним, какие же химические и физико-химические условия, помимо снижения щелочности раствора, могут содействовать осаждению золота и образованию его скоплений. Прежде всего оценим роль такого восстановителя, как сероводородная кислота. Запишем основную равновесную реакцию при появлении в системе сероводорода:

$$8AuO_3^{-3} + 9H^+ + 3HS^- = 8Au + 3SO^{-2}_4 + 12 \cdot OH^-; \quad (85)$$

$$\Delta F^\circ = -945{,}79 \text{ ккал/моль}; \; K = 10^{675{,}5};$$

$$pH = 40{,}1 - 0{,}14 \lg a_{SO^{-2}_4} + 0{,}14 \lg a_{HS^-} + 0{,}33 \lg a_{AuO^{-3}_3}. \quad (86)$$

При равных активностях SO_4^{-2} и HS^-

$$pH = 40{,}1 + 0{,}33 \lg a_{AuO_3^{-3}}. \quad (87)$$

Подставив значение $pH_e = 11{,}23$ в уравнение (87), определяем, что активность ионов AuO_3^{-3} в растворе не должна превышать величину 10^{-86}. Это характеризует высокую стерильность данной системы в отношении растворимых комплексов золота. С другой стороны, в процессе восстановления золота сероводородная кислота может окисляться лишь до самородной серы. Тогда реакция равновесия записывается следующим образом:

$$2AuO_3^{-3} + 6H^+ + 3HS^- = 2Au + 3S + 3H_2O + 3OH^-; \quad (88)$$

$$\Delta F^\circ = -273{,}51 \text{ккал/моль}; \quad K = 10^{200{,}5};$$

$$pH = 26{,}9 - 0{,}33 \lg a_{HS^-} + 0{,}22 \lg a_{AuO_3^{-3}}. \quad (89)$$

Полученное уравнение позволяет определить минимальное значение активности HS, при котором происходит осаждение золота из растворов с активностью AuO_3^{-3} не менее 10^{-6} в изоэлектрической точке (pH), равной 11,23. Для интересующего нас случая активность HS^- равна $10^{-41{,}7}$, что подтверждает невозможность совместной миграции AuO_3^{-3} и HS^- и вероятность выпадения самородного золота при встрече растворов, содержащих вышеупомянутые ионы. При минимальной степени диссоциации H_3AuO_3 по кислотному типу реакция равновесия несколько изменяется:

$$2H_2AuO_3^- + 2H^+ + 3HS^- = 2Au + 3S + 3H_2O + 3OH^-; \quad (90)$$

$$\Delta F^\circ = -200{,}28 \text{ккал/моль}; \quad K = 10^{146{,}8};$$

$$pH = 37{,}76 - 0{,}6 \lg a_{HS^-} + 0{,}4 \lg a_{H_2AuO_3^-}. \quad (91)$$

Для сходных условий ($a_{H_2AuO_3^-} = 10^{-6}$, $pH_e = 11{,}23$) величина активности HS^- близка к величине, определенной нами выше ($a_{HS^-} = 10^{-40{,}2}$).

Возможность миграции золота в виде AuS_3^{-3}. Приведенные нами рассуждения и расчеты базировались прежде всего на положениях о существовании в окислительных условиях ионов $AuCl_4^-$ и $H_2AuO_3^-$, в восстановительных — ионов одновалентного золота AuS^- и, как частный случай, ионизация по основному типу с появлением в системах с положительными значениями Eh ионов Au^{+3} и Au^{+1}. Помимо этого, имеется ряд гипотетических точек зрения о возможности переноса золота органическими кислотами [6] в виде тиосульфатных комплексов [13], а также в виде комплекса AuS_3^{-3}. Так, В. В. Щербина [20] полагает, что осаждение золота может происходить по реакции:

$$2(AuS_3^{-3}) + 3Fe^{+2} = 2Au + 3FeS_2. \quad (92)$$

Анализ данной реакции показывает, что если сам характер ее написания не вызывает сомнений, то форма переноса золота в комплексе AuS_3^{-3}, по-видимому, маловероятна. Действительно, если предположим, что равновесие реакции смещается вправо, то ее свободная энергия должна иметь отрицательное значение (пусть $\Delta F^\circ = -1{,}3643$ *ккал/моль*, $K = 10^1$). Из реакции (92) вычисляем свободную энергию AuS_3^{-3}, которая равняется $-22{,}8$ *ккал/моль*. С помощью реакции равновесия

$$Au + 3HS^- = AuS_3^{-3} + 3H^+ + 3e, \quad (93)$$

для которой $\Delta F^\circ = -31{,}83$ *ккал/моль* и $E^\circ = -0{,}44$ *в*, находим, что

$$Eh = -0{,}46 + 0{,}02 \lg a_{AuS_3^{-3}} - 0{,}06\ pH - 0{,}06 \lg a_{HS^-}. \quad (94)$$

Отсюда следует, что даже при высокой активности ионов HS^- (10^{-1}) и низкой активности AuS_3 (10^{-6}) уравнение (94) принимает вид:

$$Eh = -0{,}52 - 0{,}06\,pH, \tag{95}$$

для высокой активности AuS_3^{-3} (10^{-1})

$$Eh = -0{,}42 - 0{,}06\,pH. \tag{96}$$

Графическое изображение поля устойчивости иона AuS_3^{-3} на сводной диаграмме (см. рис. 2) показывает, что даже при незначительном смещении равновесия (92) поле данного иона располагается в более восстановительных условиях, чем поле устойчивости AuS^-. Более резкое смещение равновесия (92) вправо может наблюдаться тогда, когда величина свободной энергии AuS_3^{-3} будет иметь положительные значения. В этом случае в реакции (93) ΔF°, так же как и ее стандартный потенциал, будет приобретать положительное значение, смещая поле устойчивости AuS_3^{-3} в сторону более высоких положительных значений *Eh*. Ввиду того, что граница между полями устойчивости сероводородной и серной кислот (и продуктами их диссоциации [4]) близка к границам поля устойчивости самородного золота и комплекса AuS^-, практически существование иона AuS_3^{-3} возможно лишь в поле устойчивости AuS^-. При имеющихся допущениях нетрудно рассчитать, что если для равновесия $HS^- \rightleftarrows SO_4^{-2}$ в водном растворе активности данных ионов равны, то равновесие описывается уравнением [4]

$$Eh = 0{,}252 - 0{,}066\,pH, \tag{97}$$

которое должно быть применимо и для равновесия (93). Отсюда, $E^\circ = 0{,}252$ *в*, ΔF° реакции (93) $= 17{,}43$ *ккал/моль* и максимально возможная положительная величина свободной энергии комплекса AuS_3^{-3} не должна превышать величины 26,46 *ккал/моль*. Поэтому

$$Eh = 0{,}25 + 0{,}02 \lg a_{AuS_3^{-3}} - 0{,}06\,pH - 0{,}06 \lg a_{HS^-}. \tag{98}$$

Таким образом, если миграция золота в виде комплекса AuS_3^{-3} и возможна то она происходит в пределах поля устойчивости комплекса одновалентного золота AuS^-. В связи с этим все последующие построения и решения геохимических задач будут проведены нами на основе вариантов расчета равновесий с комплексом AuS^-.

АНАЛИЗ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Обширный фактический материал [3, 6, 11, 14, 20], полученный в результате детального изучения золоторудных месторождений, позволил выделить ряд устойчивых парагенетических минеральных ассоциаций. В частности, во многих работах показано, что намечается определенная парагенетическая связь золота с кварцем, арсенопиритом, антимонитом, анкеритом, альбитом, калиевыми полевыми шпатами, висмутином, самородным висмутом, сульфидами тяжелых металлов (свинца, цинка, меди и др.), гематитом, магнетитом, турмалином и другими менее характерными минералами. На основании имеющихся термодинамических данных проведем расчетный физико-химический анализ некоторых парагенетических ассоциаций. Прежде всего остановимся на изучении парагенезиса золото + + кварц и частично + алюмосиликатные минералы.

Парагенезис золото + кварц + алюмосиликаты. Исходя из данных по константам диссоциации кремниевой кислоты H_2SiO_3 [8] $K_1 = 10^{-9,7}$; $K_2 = 10^{-11,53}$, записываем, что

$$H_2SiO_3 = HSiO_3^- + H^+; \quad (99)$$

$$K = 10^{-9,7}; \quad pH = 9,7 + \lg a_{HSiO_3^-} - \lg a_{H_2SiO_3}. \quad (100)$$

При одинаковых активностях $HSiO_3^-$ и H_2SiO_3 $pH = 9,7$. Иными словами, при $pH < 9,7$ происходит моляризация с образованием молекул H_2SiO_3 и, наоборот, при $pH > 9,7$ происходит ионизация H_2SiO_3 с образованием ионизированных частиц $HSiO_3^-$. Дальнейшее повышение щелочности приводит к тому, что при $pH = 11,53$ активности $HSiO_3^-$ и SiO_3^{-2} равны между собой. При $pH > 11,53$ в растворе предпочтительнее будут находиться ионы SiO_3^{-2}.

При наличии в системе алюминия в щелочной обстановке ионизация идет по схеме

$$Al(OH)_3 = AlO_2^- + H^+ + H_2O \quad (101)$$

или предпочтительнее

$$Al(OH)_3 = H_2AlO_3^- + H^+;$$

$$\Delta F^\circ = 14,5 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-10,6};$$

$$pH = 10,6 + \lg a_{H_2AlO_3^-} - \lg a_{Al(OH)_3}. \quad (102)$$

Такой же характер ионизации наблюдается и для золота

$$Au(OH)_3 = H_2AuO_3^- + H^+; \quad (103)$$

$$\Delta F^\circ = 23,5 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-17,28};$$

$$pH = 17,28 + \lg a_{H_2AuO_3^-} - \lg a_{Au(OH)_3}.$$

Очевидно, что равные активности $Au(OH)_3$ и $H_2AuO_3^-$ возможны при $pH = 17,28$. Понижение щелочности способствует моляризации с образованием твердой фазы $Au(OH)_3$.

Таким образом, высокая щелочность раствора с кремнием, алюминием, золотом и щелочными металлами благоприятствует образованию нерастворимых соединений $KAlSi_3O_8$ и $NaAlSi_3O_8$ (с частичным осаждением золота) и легкорастворимых ауратов натрия (NaH_2AuO_3 или Na_3AuO_3), калия (KH_2AuO_3 или K_3AuO_3) и других металлов. Вынос последних совместно с кремнекислотой способствует при понижении щелочности образованию SiO_2 и $Au(OH)_3$. Гидроокись золота, разлагаясь, способствует появлению металлического золота.

Если обстановка характеризуется восстановительными условиями и система обогащена продуктами ионизации сероводородной кислоты, то возможен совместный перенос щелочными растворами $HSiO_3^-$ (или SiO_3^{-2}) и AuS^-. В этом случае снижение щелочности еще не означает совместного отложения SiO_2 с Au. Более того, осаждение кремнекислоты в виде SiO_2 может происходить в широком интервале pH (от щелочных условий до кислых), в то время как осаждение золота — либо при повышении Eh системы, либо при одновременном увеличении Eh, снижении pH и взаимодействии с вмещающими породами, содержащими различные осадители. Поэтому не всегда участки, обогащенные кремнекислотой, содержат самородное золото, хотя наличие кремнезема служит определенным поисковым критерием в геологопоисковой практике.

Парагенезис золото + пирит. Дальнейшая миграция рудоносных растворов с AuS^- благоприятствует образованию такого широко известного парагенезиса, как золото + пирит, что возможно при обогащении системы двухвалентным железом, взаимодействие с которым по уравнению

$$2AuS^- + Fe^{+2} = FeS_2 + 2Au \quad (104)$$

приводит к соосаждению золота и пирита в поле его устойчивости. Именно подобное взаимодействие рудоносных растворов либо с вмещающими породами, содержащими двухвалентное железо, либо с встречными железосодержащими растворами обусловливает появление этого минерального парагенезиса.

Значительно реже и практически маловероятно осаждение золота в поле устойчивости пирротина, что выражается уравнением

$$FeS + Au = AuS^- + Fe^{+2} + e^-; \qquad (105)$$

$$\Delta F^\circ = 14{,}02\ ккал/моль;\ E^\circ = 0{,}6в;$$

$$Eh = 0{,}6 + 0{,}06 \lg a_{AuS^-} + 0{,}06 \lg a_{Fe^{+2}}. \qquad (106)$$

Очевидно, что осаждение подобного рода возможно при минимальных концентрациях AuS^- и Fe^{+2}, равных 10^{-6} при $Eh = -0{,}12в$. Высокая активность AuS^- и Fe^{+2}, равная 10^{-1}, возможна при $Eh = +0{,}48$ *в*. Последнее значение *Eh* так же, как и первое, характеризует на диаграмме поле устойчивости пирита [4]. Поэтому в чисто пирротиновых залежах содержание золота должно быть значительно ниже, чем в пиритовых.

ПАРАГЕНЕЗИСЫ ЗОЛОТО + МАГНЕТИТ + ПИРИТ, ЗОЛОТО + МАГНЕТИТ, ЗОЛОТО + ПИРИТ

Своеобразный парагенезис золота с магнетитом позволяет предполагать следующий тип реакции (двухвалентное железо заимствуется из вмещающих пород или находится в самих растворах, или поступает из встречных растворов):

$$2AuS^- + 4H_2O + 3Fe^{+2} = FeFe_2O_4 + 2Au + 6H^+ + 2HS^-; \qquad (107)$$

$$\Delta F^\circ = 29{,}28\ ккал/моль;\quad K = 10^{-21{,}53};$$

$$pH = 3{,}59 + 0{,}33 \lg a_{HS^-} - 0{,}5 \lg a_{Fe^{++}} - 0{,}33 \lg a_{AuS^-}. \qquad (108)$$

Так как реакция идет при малых значениях активности HS^- (например, 10^{-6}), то полное осаждение золота из раствора (изменение a_{AuS} – от 10^{-1} до 10^{-8}) возможно при изменении *pH* системы от 2,42 до 4,69 и выше (т. е. в поле устойчивости магнетита [9]).

Парагенезис золото + магнетит + пирит может дать такой характер взаимодействия растворов с породами или же с растворами, содержащими железо:

$$2AuS^- + 4H_2O + 4Fe^{+2} = FeFe_2O_4 + FeS_2 + Au + 4H^+; \qquad (109)$$

$$\Delta F^\circ = 7{,}56\ ккал/моль;\quad K = 10^{-5{,}56};$$

$$pH = 1{,}39 - 0{,}5 \lg a_{AuS^-} - 4 \lg a_{Fe^{+2}}. \qquad (110)$$

Очевидно, что при $a_{AuS^-} = 10^{-1}$ изменение активности ионов двухвалентного железа от 10^{-1} до 10^{-6} приведет к парагенезису в интервале *pH* от 2,89 до 7,39. Падение активности AuS^- до 10^{-6} с общим изменением $a_{Fe^{+2}}$ в тех же пределах возможно при изменении *pH* от 5,39 до 10,39.

И, наконец, образование парагенезиса золото + пирит описывается следующим уравнением:

$$Fe^{+2} + 2AuS^- = FeS_2 + 2Au; \qquad (111)$$

$$\Delta F^\circ = -26{,}7ккал/моль;\quad K = 10^{19{,}07};$$

$$\lg a_{Fe^{+2}} = -2 \lg a_{AuS^-} - 19{,}07. \qquad (112)$$

Следовательно, эта реакция возможна в поле устойчивости пирита, параметры которого нам хорошо известны [4]. Из растворов, содержащих $[AuS^-] = 10^{-6}$, будет осаждаться парагенезис золото+пирит при наличии в системе двухвалентного железа с активностью $10^{-7,07}$. В растворах с активностью AuS^-, равной 10^{-1}, золото с пиритом осаждаются при появлении в системе ионов двухвалентного железа с активностью не менее $10^{-17,07}$.

Широко распространенные парагенезисы золото + пирит, золото + + пирит + магнетит и золото + магнетит представляют собой закономерный результат осаждения золота из растворов двухвалентным железом, присутствующим либо во вмещающих породах, либо в поровых растворах замещаемой толщи, либо в потоке растворов, встречаемых на пути движения рудоносного раствора.

При выносе золота в виде хлоридных комплексов его осаждение может происходить под воздействием ионов двухвалентного железа, согласно реакции:

$$2AuCl_4^- + 9Fe^{+2} + 12H_2O = 2Au + 3FeFe_2O_4 + 24H^+ + 8Cl^-; \quad (113)$$

$$\Delta F^\circ = -2{,}62 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{1,9};$$

$$pH = -0{,}08 = 0{,}33 \lg a_{Cl^-} - 0{,}4 \lg a_{Fe^{+2}} - 0{,}08 \lg a_{AuCl_4^-}. \quad (114)$$

При высокой активности ионов хлора (10^{-1}) и низких значениях активности ионов двухвалентного железа и хлоридного комплекса золота (10^{-6}) кислотность системы должна превышать 2,77.

Парагенезис золота с магнетитом или гематитом. Высокая кислотность системы указывает на то, что магнетит, образуясь в метастабильных условиях, должен впоследствии переходить в гематит. Поэтому при высоком окислительном потенциале, определяющем устойчивость комплекса $AuCl_4^-$, образование самородного золота будет происходить в широкой интервале *pH*

$$2AuCl_4^- + 6Fe^{+2} + 9H_2O = Au + 3Fe_2O_3 + 8Cl^- + 18H^+; \quad (115)$$

$$\Delta F^\circ = -37{,}69 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{27,63};$$

$$pH = -1{,}5 + 0{,}5 \lg a_{Cl^-} - 18\,pH - 6 \lg a_{Fe^{+2}} - 2 \lg a_{AuCl_4^-}. \quad (116)$$

Как видно из уравнения, образование парагенезиса золото + гематит происходит при высоком окислительном потенциале в широких интервалах *pH*. В частности, при высокой активности Cl^- (10^{-1}) и низких значениях активности Fe^{+2} и $AuCl_4^-$ (10^{-6}) *pH* системы не опускается ниже 0,6. Практически осаждение золота с гематитом возможно при любых значениях кислотности-щелочности, определяющих устойчивость ионов Fe^{+2} и $AuCl_4^-$. В системах повышенной щелочности осаждение золота из гидротермальных растворов при их обогащении двухвалентным железом представляется для парагенезиса золото + магнетит в виде

$$2H_2AuO_3^- + 9Fe^{+2} + 6OH^- = 2Au + 3FeFe_2O_4 + 10H^+; \quad (117)$$

$$\Delta F^\circ = -227{,}36 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{166,85};$$

$$pH = -5{,}16 - 0{,}56 \lg a_{Fe^{+2}} - 0{,}125 \lg a_{H_2AuO_3^-}. \quad (118)$$

Из уравнения следует, что практически при любых значениях показателя кислотности-щелочности системы, определяющего устойчивость $H_2AuO_3^-$ и Fe^{+2}, возможно образование золото-магнетитового парагенезиса.

Для парагенезиса золото + гематит уравнение равновесия с ионизированными частицами представляется как

$$3H_2O + 2H_2AuO_3^- + 6Fe^{+2} = 3Fe_2O_3 + 10H^+ + Au; \quad (119)$$

$$\Delta F^\circ = -147{,}53 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{108{,}16};$$

$$pH = -10{,}8 - 0{,}6 \lg a_{Fe^{+2}} - 0{,}2 \lg a_{H_2AuO_3^-}. \quad (120)$$

Следовательно, и в этом случае осаждение золота в парагенезисе с гематитом возможно в широких интервалах pH.

Парагенезисы золота с арсенидами, минералами висмута, сульфидами свинца, цинка и меди. Обзор геологической литературы по золоторудным месторождениям [3, 11, 17 и др.] показывает, что, помимо отмеченных выше, весьма распространенными парагенезисами являются также золото + арсенопирит, золото + + антимонит, золото + висмутин, золото + самородный висмут, а также золото + сульфиды свинца, цинка, меди и других тяжелых металлов. В общем случае золоторудные месторождения с перечисленными парагенезисами относятся к арсенопиритовому и висмутовому минеральным типам. В связи с этим интересно проанализировать, например, три таких парагенезиса, как золото + арсенопирит, золото + антимонит и золото + + висмутин. Общим положением для наших рассуждений является обогащенность гидротермальных растворов гидросульфидными ионами, что возможно лишь в восстановительных условиях. Перенос мышьяка осуществляется в виде кислородных комплексов (например, мышьяковистая и метамышьяковистая кислоты и продукты их диссоциации в водных растворах). Поэтому реакцию, приводящую к образованию парагенезиса золото + арсенопирит, записываем так:

$$FeAsS + Au + 3OH^- = AuS^- + H_3AsO_3 + Fe^{++} + 4e^-; \quad (121)$$

$$\Delta F^\circ = -31{,}24 \text{ ккал/моль}; \quad E^\circ = -0{,}34в;$$

$$Eh = 0{,}29 - 0{,}045\, pH + 0{,}015 (\lg a_{AuS^-} + \lg a_{H_3AsO_3} + \lg a_{Fe^{+2}}). \quad (122)$$

Нанесение линий равновесия данной реакции согласно уравнению (121) на сводную диаграмму (см. рис. 2) при условии изменения активности растворенных компонентов от 10^{-1} до 10^{-6} показывает, что поле совместного выпадения золота с арсенопиритом совпадает с полем устойчивости комплекса AuS^-.

Так как нижняя граница арсенопирита характеризуется равновесием с пирротином, запишем следующую реакцию:

$$FeAsS + 3H_2O = FeS + H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e^-; \quad (123)$$

$$\Delta F^\circ = 12{,}04 \text{ ккал/моль}; \quad E^\circ = 0{,}17в;$$

$$Eh = 0{,}17 + 0{,}02 \lg a_{H_3AsO_3} - 0{,}06\, pH. \quad (124)$$

Для случая с высокой активностью H_3AsO_3 (10^{-1})

$$Eh = 0{,}15 - 0{,}06\, pH.$$

При нанесении на сводную диаграмму границы данного равновесия находим, что она практически совмещается с нижней границей поля устойчивости AuS^-.

Верхняя граница парагенезиса золото + арсенопирит может быть определена по реакции

$$2FeAsS + 17H_2O = Fe_2O_3 + 2H_3AsO_3 + 2SO_4^{-2} + 24H^+ + 20e^-; \quad (126)$$

$$\Delta F^\circ = 162{,}0 \text{ ккал/моль}; \quad E^\circ = 0{,}35в;$$

$$Eh = 0{,}35 + 0{,}06 \lg a_{H_3AsO_3} + 0{,}006 \lg a_{SO_4^{-2}} - 0{,}072\, pH. \quad (127)$$

При значениях активности H_3AsO_3 и SO_4^{-2}, равной 10^{-1}, уравнение принимает вид:

$$Eh = 0{,}34 - 0{,}072\ pH. \qquad (128)$$

Приведенные выше расчеты и предложения по золото + арсенопиритовому парагенезису показывают, что для его появления необходимо двухвалентное железо, которое может быть получено при взаимодействии растворов с другими растворами или вмещающими породами, в которых оно имеется. При этом будет иметь место падение активности ионов AuS^- и совмещение полей устойчивости самородного золота и арсенопирита.

В свою очередь, образование золото-антимонитового парагенезиса характеризуется следующей реакцией:

$$AuS^- + 2SbS_2^- = Au + 2S + Sb_2S_3 + 3e^-; \qquad (129)$$

$$\Delta F^\circ = -17{,}0\ ккал/моль;\ E^\circ = -0{,}24в;$$

$$-0{,}24 - 0{,}02 \lg a_{AuS^-} - 0{,}04 \lg a_{SbS_2^-}. \qquad (130)$$

При активности S, равной 1, и активности ионизированных частиц системы, близкой к 10^{-1}, уравнение (130) принимает вид:

$$Eh = -0{,}18, \qquad (131)$$

а для

$$a_{SbS_2^-} = a_{AuS^-} = 10^{-6};$$

$$Eh = +0{,}12. \qquad (132)$$

Полученные уравнения показывают, что поля устойчивости золота, арсенопирита и антимонита при высокой активности ионизированных частиц гипотетических рудоносных растворов почти полностью совпадают. Снижение активностей приводит к тому, что поле антимонита смещается в сторону более восстановительных условий, совпадая с полем устойчивости пирротина.

Следует иметь также в виду, что существование тиосульфидных комплексов ртути, мышьяка и золота (HgS_2^{2-}, AsS_3^{3-}, AuS^-) предопределяет возможность появления парагенезисов киноварь + золото, арсенопирит + золото и др. при общем снижении щелочности системы. Характер этих реакций в какой-то мере отвечает реакциям (121) и (129).

И, наконец, образование парагенезисов золото + висмутин и золото + + самородный висмут определяется тем, что поля их устойчивости на диаграмме *Eh — pH* перекрывают друг друга (см. рис. 2; рис. 4 работы [5]). Подобное замечание, как уже указывалось выше, касается и других широко распространенных парагенезисов золота с сульфидами свинца, цинка, меди и прочих металлов, поля устойчивости которых в координатах *Eh — pH* приведены в работе Р. М. Гаррелса [4]. Сопоставление полученной нами диаграммы электрохимической устойчивости золота и его соединений (см. рис. 2) с диаграммами вышеупомянутых сульфидов тяжелых металлов [9] показывает, что поля устойчивости последних частично или целиком совпадают либо с полем устойчивости самородного золота, либо с полем устойчивости комплекса AuS^-. По мере падения активности комплекса AuS^- его поле вытесняется полем самородного золота.

Концентрация золота в мономинеральных фракциях. Имеющийся в нашем распоряжении фактический материал по содержанию золота в мономинеральных фракциях служит дополнительным подтверждением правомерности полученных нами выводов. Действительно, содержание золота в мономинеральных пробах Берикульского золоторудного месторождения (Кузнецкий Алатау), любезно предоставленных Н. В. Росляковой и проанализированных одним из авторов (радиоактивационный анализ), характеризует определенную закономерность осаждения

золота в парагенезисе с определенными минералами. Это подтверждает наши выводы, полученные при физико-химическом анализе условий соосаждения минералов (табл. 1).

Таблица 1

Содержание золота в мономинеральных пробах Берикульского золоторудного месторождения

Мономинеральная фракция	Содержание золота, *г/т*	Мономинеральная фракция	Содержание золота, *г/т*
Арсенопирит	320,2	Галенит	1,84
—»—	27,8	—»—	0,81
Пирит	222,0	Пирротин	0,013
—»—	16,48	Кварц с пирротином	0,0095
Халькопирит	20,92	Кварц	0,0012
—»—	9,46	—»—	0,0011
Сфалерит	24,53	Паранкерит	0,0088
—»—	1,56	Кальцит	0,0056
Галенит	10,0		

Таблица 2

Материал	Содержание золота, *г/т*
Пирит из околорудных метасоматитов (Берикуль)	0,27 — 0,84
Пирит из метасоматических вкрапленников в хлоритовом сланце (Кузнецкий Алатау)	0,215
Пирит из кварцевых жил (Берикуль)	5,8

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, максимально высокие содержания золота характерны для арсенопирита и пирита, высокие — для халькопирита, сфалерита и галенита. С другой стороны, в пирротине содержание золота составляет всего 0,013 *г/т* и, наконец, в кварце, кварце с пирротином, паранкерите и кальците содержание золота не превышает тысячных долей граммов на тонну. Таким образом, проведенный физико-химический анализ парагенетических ассоциаций золоторудных месторождений с привлечением фактического материала по содержанию золота в мономинеральных фракциях показывает, что действительно поля устойчивости арсенопирита, пирита, халькопирита, сфалерита и галенита совпадают с полем устойчивости самородного золота или иона AuS^-. В то же время поле устойчивости пирротина располагается в более восстановительных условиях, чем поле минимальных содержаний комплекса AuS^-, отделяясь от последнего в ряде случаев полем самородного золота. Поэтому появление в рудах парагенезиса золото + пирротин маловероятно, что подтверждается данными по содержанию золота в пирротине (см. табл. 1).

Следует также иметь в виду, что устойчивый парагенезис золото + пирит характерен не только для золоторудных месторождений [11, 17,3 и др.]. Так, по данным Ю. Г. Щербакова, любезно предоставившего в наше распоряжение усредненные значения содержания золота, установленные путем радиоактивационного анализа в пиритах из различных пород и руд, пириты действительно имеют повышенные количества золота по сравнению с его средним содержанием во вмещающих породах (табл. 2).

Широко также известен в природе и парагенезис золото + магнетит, правомерность которого определена нами в расчетной части данной работы. Примерами сонахождения данных минералов могут служить месторождения Коммунаровское (Кузнецкий Алатау) [7] и Витватерсранд [11]. Об этом же свидетельствуют данные Ю. Г. Щербакова по высокому содержанию золота в магнетитах из габбро Сибирской платформы (0,015 *г/т*) и из диоритов Горной Шории (0,04—0,09 *г/т*). Наличие парагенезиса золото + гематит отмечено в работе П. Рамдора [11] для месторождения Голдфилд (Атабаска) и т. д.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ ЗОЛОТОГО ОРУДЕНЕНИЯ С ИНТРУЗИВНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

Для решения вопросов генезиса эндогенных золоторудных месторождений важное значение имеет связь золотооруденения с магматизмом определенного типа [6, 15, 18]. Не останавливаясь на обширных литературных данных [2, 6, 7, 15, 16], отметим только, что основная масса эндогенных месторождений приурочена к гранитоидным комплексам и реже — к щелочным разностям пород габбросиенитового комплекса. Намечается связь золотооруденения с щелочными породами, распространенными в платформенных и субплатформенных областях. Золоторудные месторождения и рудопроявления приурочены также и к районам, в пределах которых широко развиты процессы гранитизации, сиенитизации, порфиризации и др.

Изучение парагенетических ассоциаций минералов и их полей устойчивости и ионизированных соединений, принимающих участие в минералообразовании, позволяет в какой-то мере оценить в термодинамическом отношении возможные генетические связи золотооруднения с определенными по кислотно-щелочным свойствам магматическими образованиями.

Из данных В. В. Щербины [19] о кислотности магматического расплава в свете теории безводородных кислот вытекают следующие выводы, важные для приводимого ниже термодинамического анализа.

1. Кислотность горных пород и минералов при одном и том же количестве кремнекислоты может быть различной, так как кислотность или щелочность зависит от состава других компонентов данной минеральной ассоциации.

2. Вследствие того, что силикатные расплавы характеризуются ионной электропроводностью, представляется возможность говорить об ионной природе (катионы в виде элементарных ионов, комплексные анионы) расплавленных силикатных шлаков.

3. Подавляющее число минералов магматических горных пород представляет собой солеобразные соединения оснований с кислотами.

4. Степень основности (щелочности) магматического расплава определяется наличием соответствующего набора катионов и анионов.

В последнее время степень основности катионов стали определять их ионным потенциалом [19], который выражается отношением валентности катиона к его радиусу. Полученный ряд относительной кислотности позволил В. В. Щербине выделить группу щелочей, сильных оснований, амфотерных окислов, комплексных ионов и кислот.

Нами (см. статью А. Л. Павлова в этом же сборнике) был получен ряд кислотности элементов, характеризующийся активизацией катионов в водных растворах в зависимости от водородного показателя (*pH*). Поэтому наличие в системах определенного набора катионов и анионов позволяет в известной мере судить об относительной кислотности магматического расплава.

Согласно данным В. В. Щербины [19], кислотные свойства анионов усиливаются в следующем порядке: $SiO_4^{-4} \rightarrow SiO_3^{-2} \rightarrow Si_4O_{10}^{-4} \rightarrow AlSiO_4^{-1} \rightarrow$ $\rightarrow AlSi_3O_8^{-1} \rightarrow$ боралюмокремниевые анионы и т. д.

При этом усиление кислотных свойств анионов, с одной стороны, расширяет по кислотности-щелочности поля их устойчивости в ионизированном состоянии, с другой — с понижением щелочности возрастает возможность образования неионизированных молекул (моляризация). Например, образование ионизированных молекул кремнекислоты из катионов SiO_3^{-2} происходит в менее щелочных условиях, нежели из ионов SiO_4^{-4}, но поле устойчивости иона SiO_3^{-2} охватывает более широкий интервал по кислотности-щелочности, чем SiO_4^{-4}. В связи с этим более сильные кислоты находятся в ионизированном состоянии в более широком интервале по кислотности-щелочности, тогда как более слабые кислоты быстрее подвергаются моляризации при изменении физико-химических параметров системы. При прочих равных условиях более сильные основания соединяются с более сильными кислотами.

Таким образом, в магматических расплавах определенной основности образование тех или иных соединений зависит прежде всего от активности катионов и анионов.

Содержащееся в расплаве золото, в зависимости от основности расплава, будет присутствовать либо в виде металлических катионов, либо в виде комплексных кислородных соединений. В качестве промежуточного случая (при определенных значениях окислительно-восстановительного потенциала системы) возможно присутствие золота в виде хлоридных и сульфидных комплексов. Рассмотрим поведение золота в расплавах, дающих основные кислые и щелочные породы.

Поведение золота в расплаве габброидного состава. В расплавах, кристаллизация которых приводит к образованию пород основного состава (габбро, долериты и др.), в большом количестве содержатся такие средние основания, как железо, магнетит и кальцит, что характеризует низкую щелочность расплава. Выделение в первую очередь основного плагиоклаза, а затем темноцветных минералов (оливина, пироксена, роговой обманки и магнетита) указывает на общее понижение щелочности системы, активацию более слабых (Fe^{+2}, Mg^{+2} и др.) оснований, нежели кальций. В таких условиях кислородные комплексы золота распадаются. Это происходит, с одной стороны, в процессе понижения щелочности расплава (образуется окись золота), а с другой — при широко протекающих окислительно-восстановительных реакциях, в которых активное участие принимают ионы двухвалентного железа. При этом в системе вместе с темноцветными силикатными минералами — магнетитом, ферритами магния, титаномагнетитом, шпинелью и ильменитом — ссаждается и самородное золото. Поэтому в процессе кристаллизации основной магмы золото остается равномерно распределенным в раскристаллизованной массе, что препятствует обогащению им постмагматических растворов.

Действительно, данные радиоактивационного анализа* показывают, что среднее содержание золота в основных и ультраосновных породах очень высокое (габбро — 0,0082 *г/т*, гипербазиты — 0,011 *г/т*). Повышенным содержанием золота характеризуются пироксены (0,016 *г/т*), оливины

---

* Здесь и далее использованы данные по радиоактивационному анализу пород и минералов на золото, заимствованные из работ Ю. Г. Щербакова и Г. А. Пережогина [16, 17], Ю. Г. Щербакова [18], Г. Н. Аношина и Л. К. Павловой [1], а также — результатов анализов, любезно предоставленных Ю. Г. Щербаковым и Ф. П. Кренделевым. Кроме того, использованы некоторые данные, полученные одним из авторов настоящей работы.

(0,014 *г/т*) и особенно магнетиты из габбро и частично из диоритов (0,048 *г/т*), в то время как в плагиоклазах из габбро содержание золота колеблется в пределах 0,0015—0,0058 *г/т*. Близким к этому является и содержание золота в амфиболах из габбро Кузнецкого Алатау (0,0014 — — 0,0024 *г/т*) и Западного Саяна (0,0057 *г/т*).

Поведение золота в кислом расплаве гранитоидного состава. В расплавах, кристаллизация которых приводит к образованию гранитоидных пород, присутствуют анионные комплексы кремниевых и алюмокремниевых кислот, катионы щелочных металлов (Na, K и Ca в подчиненном количестве) и незначительные количества железа и магния. Золото, находящееся в расплаве, присутствует скорее всего либо в виде кислородных комплексов анионов либо в виде с ульфидных комплексов. Кристаллизация расплава, который характеризуется достаточно высокой щелочностью, способствует в первую очередь взаимодействию в нем более сильных щелочей и сильных кислот. Это приводит к возникновению в системе микроклина, кислого плагиоклаза, частично кварца и легкорастворимых соединений золота типа Na_3AuO_3, K_3AuO_3, NaAuS и др., которые могут накапливаться в остаточных флюидах (обогащенные легколетучими компонентами, водные постмагматические растворы). Несомненно, часть золота, восстанавливаясь или входя изоморфно в решетки кристаллизующихся минералов, остается в пределах гранитоидного массива, что четко устанавливается радиоактивационным анализом золота в различных гранитах и отдельных минеральных фракциях. Так, например, среднее содержание золота в гранитах не превышает 0,002 *г/т*, гранодиоритах — 0,0024 *г/т*, микроклине — 0,0011—0,0017 и реже — 0,0049— —0,0062 *г/т*. Содержание золота в кварце из различных гранитов Алтая и Горной Шории в среднем составляет 0,0017 *г/т*, хотя имеются колебания в пределах 0,0002—0,022 *г/т*. Лишь в биотите из гранитов отмечаются устойчивые высокие содержания золота (0,0038—0,0065 *г/т*). Это дало возможность Ю. Г. Щербакову сделать вывод о концентрации золота в гранитоидных массивах, преимущественно в биотитах [17]. По-видимому, еще более высоким содержанием золота характеризуется и магнетит из гранитов.

Таким образом, высокая щелочность гранитного расплава способствует образованию легкорастворимых соединений кислородных и сульфидных комплексов золота с щелочными металлами, с их последующей миграцией в послемагматических растворах. Лишь незначительная часть золота в присутствии железа осаждается в пределах гранитоидных массивов.

Следует иметь в виду, что осаждение золота из гидротермальных растворов служит в какой-то мере доказательством возможности подобного же осаждения золота железом и в расплавах. Корреляционная связь золота с железом и отчасти с магнием установлена ранее Ю. Г. Щербаковым [17]. Но так как содержание железа в гранитоидах значительно ниже, чем в базальтоидах, и магматический расплав в процессе кристаллизации характеризуется высокой щелочностью, постмагматические растворы, связанные с гранитоидами (в отличие от постмагматических растворов), парагенетически приуроченные к габброидам, могут быть обогащены легкорастворимыми комплексными соединениями золота. Поэтому золотое оруденение в генетическом отношении предпочтительнее связывать с гранитоидами, нежели с базальтоидами. Подтверждением этому могут служить высокие содержания золота в грейзенах (0,019 *г/т*). В свою очередь, основные породы, с одной стороны, могут служить источником золота при их гидротермальном метаморфизме, с другой — они могут способствовать осаждению золота, так как представляют собой вмещающие породы, содержащие двухвалентное железо. Гипотеза о значительной роли процессов заимствования растворами

золота из пород основного состава при формировании золоторудных месторождений, предложенная Ф. Н. Шаховым [15], в последнее время разрабатывается Ю. Г. Шербаковым [16, 17, 18], а также Ф. П. Кренделевым. В частности, по данным Ф. П. Кренделева, содержание золота в метаморфизованных основных породах (0,00058—0,0008 *г/т*) существенно меньше, чем в их свежих разностях (0,001—0,0034 *г/т*).

Поведение золота в расплавах сиенитового состава. Несколько особняком стоят породы щелочного ряда (сиениты, щелочные сиениты, монцониты и др.). Результаты радиоактивационного анализа показывают, что граносиениты (Дудетский массив Кузнецкого Алатау) содержат золота 0,0042 *г/т*, сиениты — 0,0039, щелочные сиениты — 0,0048, эгириновые сиениты (Восточные Саяны) — 0,0041 и нефелин из сиенитов (Кузнецкий Алатау) — 0,0039 *г/т*. Следовательно, содержание золота в сиенитах (0,0044 *г/т*) в среднем превышает таковое даже в диоритах (0,0034 *г/т*). Казалось бы, что поведение золота в расплавах основного и кислого состава, высокая щелочность расплава должны были способствовать накоплению этого металла в постмагматических растворах, связанных с щелочными породами. Однако габбро-сиенитовые комплексы, кроме высокой щелочности отдельных щелочных дифференциатов, характеризуются также повышенными содержаниями железа, магния и других элементов, способствующих формированию темноцветных минералов и осаждению золота. Поэтому, помимо образования легкорастворимых соединений золота в сиенитах, имеются благоприятные условия и для его осаждения в пределах тех участков интрузивных сиенитовых тел, которые обогащены темноцветными минералами. Подобное сложное сочетание благоприятных и неблагоприятных факторов для миграции и осаждения золота снижает вероятность генетической связи золотого оруденения со щелочными интрузиями, обогащенными темноцветными компонентами. В то же время лейкократовые разности нормальных сиенитов и сиенитов повышенной щелочности могут представлять собой потенциальные очаги формирования постмагматических золотосодержащих растворов. При этом следует учитывать всю историю развития габбро-сиенитового комплекса, в пределах которого возможно максимальное осаждение золота в габброидах. Несомненно, что со щелочными разностями пород, связанными с развитием гранитоидных комплексов, возрастает вероятность появления золотого оруденения. Таким образом, постмагматические золотосодержащие растворы с точки зрения термодинамических показателей имеют более благоприятные условия для парагенетической связи с гранитоидами (граниты, гранодиориты, щелочные граниты). Парагенетическая связь золотого оруденения с габбро-сиенитами и меланократовыми сиенитами маловероятна в том случае, если конечные продукты дифференциации магмы богаты железом и магнием, способствующим осаждению золота в пределах интрузивного массива.

Когда в щелочном магматическом расплаве, содержащем золото в виде понизированных комплексов, практически отсутствует железо, магний и другие компоненты, то в конечном итоге совместно с лейкократовыми разностями сиенитов будут формироваться и постмагматические растворы с золотом в виде кислородных или сульфидных комплексов. Основным условием для этого является высокая щелочность системы и низкие содержания средних оснований (железо, магний и другие элементы), что при дальнейшей эволюции расплава с кристаллизацией лейкократовых разностей сиенитов благоприятствует формированию щелочных постмагматических золотоносных растворов.

Приведенные выше рассуждения о парагенетических связях золотого оруденения с развитием магм разного состава исходят из модели, согласно которой магмы разного состава, давшие начала гранитоидам, габброидам

и сиенитоидам, имеют в исходном виде близкие содержания золота в массе магмы. При этом в пределах габброидов и меланократовых сиенитов золото остается на месте, а из гранитоидов и лейкократовых разностей сиенитов оно может быть вынесено постмагматическими растворами. Подтверждением этому, с определенной долей вероятности, являются близкие содержания золота в риолитах (0,0047 *г/т*) и порфиритах (0,0049 *г/т*), из которых оно не было вынесено постмагматическими растворами ввиду быстрого остывания эффузивов.

Как уже отмечалось, высокие содержания золота в основных и ультраосновных породах послужили предпосылкой для ряда гипотез о предполагаемых источниках золота при гидротермальном метаморфизме. В то же время потенциальная возможность переноса растворимых комплексов золота в постмагматических флюидах, связанных с гранитоидами, предопределяет вероятность мобилизации золота при гранитизации толщ, содержащих основные и ультраосновные породы. Таким образом, области переднего фронта гранитизации, особенно охватившей участки с телами основных и ультраосновных пород, представляют определенный интерес в связи с возможностью обнаружения здесь повышенной золотоносности.

В близповерхностных условиях на участках с широким развитием порфиризации, установленной в пределах ряда колчеданно-полиметаллических месторождений Алтая и Салаира [10], содержащих золото и серебро, также возможна миграция золота в щелочных и слабощелочных растворах, сменяющих во времени и пространстве порфиризующие растворы. Как и при гранитизации, здесь предполагается дополнительное обогащение флюидной системы растворимыми комплексами золота при порфиризации пород основного и ультраосновного состава, а также других пород, имеющих повышенное, нежели в гранитоидах, содержание золота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Миграция золота в виде элементарных катионов возможна в ультракислых условиях.

2. Миграция золота в форме комплексных кислородных анионов осуществляется в щелочных растворах при *pH* не ниже изоэлектрической точки амфолита $Au(OH)_3$.

3. Наличие в растворе таких комплексообразователей, как HCl, способствует образованию при высоком окислительном потенциале комплексного аниона $AuCl_4^-$, устойчивого в растворах с *pH*, не превышающих 8,17.

4. В восстановительных условиях перенос золота осуществляется преимущественно в нейтральных и щелочных растворах в форме комплекса AuS^-.

5. Незначительное обогащение сероводородом кислых рудоносных растворов, содержащих элементарные ионы золота и его хлоридные (галоидные) комплексы, способствует осаждению золота при любых значениях *pH*. Обогащение системы сероводородом, особенно в зоне окисления месторождений, может происходить при фильтрации растворов и диффузии ионизированных частиц через толщи, содержащие сульфиды тяжелых металлов, H_2S, а также при встрече фильтрующихся металлоносных растворов с зонами подземных застойных вод, насыщенных сероводородом, что способствует, например, формированию зон вторичного обогащения золотом.

6. Встреча щелочных растворов, содержащих кислородные комплексы золота с растворами, в которых присутствуют сероводород и продукты его диссоциации, также приводит к появлению в системе самородного золота.

7. В системах без сероводорода осаждение золота из кислых рудонос-

ных растворов может происходить или при увеличении щелочности или при падении окислительного потенциала среды.

8. В системах, не содержащих производные диссоциации сероводородной кислоты, осаждение золота из щелочных рудоносных растворов с комплексными кислородными соединениями золота происходит при увеличении кислотности или падении окислительного потенциала среды. Величина *pH*, при которой анионы типа $H_2AuO_3^-$ имеют минимальную активность порядка 10^{-6}—10^{-8}, не опускается ниже 11,23—9,23.

9. Характер расположения полей устойчивости элементарных ионов золота и его хлоридных и кислородных комплексов на сводной диаграмме таков, что они находятся в области высоких положительных значений *Eh*, в то время как поле устойчивости сульфидного комплекса располагается в области низких, преимущественно отрицательных значений *Eh*, т. е. в восстановительных условиях. В промежуточных условиях располагается область устойчивости самородного золота. Это и определяет пределы изменения параметров системы при миграции и осаждении золота. Поэтому распределение H_2S и продуктов ее диссоциации во вмещающих породах может играть важную роль при золотооруденении.

10. Минеральные парагенезисы золоторудных месторождений определяются прежде всего физико-химическими условиями миграции золота и других компонентов (железа, мышьяка, сурьмы, меди, свинца, цинка и др.) в сходных условиях и наличием общего поля сосуществования твердых фаз в координатах *Eh* — *pH* с учетом активностей ионизированных частиц гидротермальной системы. Сходимость термохимических расчетов и фактических данных служит подтверждением того, что миграция золота в гидротермальных растворах действительно может осуществляться в виде сульфидных (AuS^-), хлоридных ($AuCl_4^-$) и кислородных ($H_2AuO_3^-$, $HAuO_3^{-2}$) соединений.

11. Термодинамический анализ показывает, что условия для развития золотоносных растворов внутри магматических систем наиболее благоприятны в магмах, дающих гранитоиды, лейкократовые щелочные породы, кислые порфиры, а также в зонах гранитизации и порфиризации, в которых дополнительно происходит мобилизация золота из перерабатываемых магматическими растворами пород. Эти связи подтверждаются геологическим материалом по закономерным ассоциациям золоторудных месторождений с магматическими комплексами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аношин Г. Н., Павлова Л. К. Распределение золота в изверженных и осадочных породах по данным радиоактивационного анализа. Тез. докл. Новосиб. конф. молодых ученых и специалистов. Геология, геофизика и геодезия. Новосибирск, 1966.
2. Васильев Б. Д. Закономерности размещения и прогнозирования золоторудных месторождений в северной части Кузнецкого Алатау. «Изв. ТПИ», Томск, 1966, т. 151.
3. Гамянин Г. Н. Парагенезисы рудных минералов золоторудных месторождений Верхне-Индигирского района. «Геол. и геофиз.», 1965, № 7.
4. Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. М., ИЛ, 1962.
5. Годовиков А. А., Белицкий И. А., Букин Г. В., Калинин Д. В., Киркинский В. А., Кляхин В. А., Колонин Г. Р. Некоторые результаты работ лаборатории экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР в 1964 г. «Геол. и геофиз»., 1965, № 9.
6. Звягинцев О. Е. Геохимия золота. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1941
7. Коробейников А. Ф. Магнезиальные метасоматиты из контактов гра-

нодиоритового интрузива рудного поля Коммунар (Хакасия). «Изв. ТПИ», Томск, 1966, т. 151.
8. Некрасов Б. В. Учебник общей химии. М., Госхимиздат, 1963.
9. Павлов А. Л. Низкотемпературный гидротермальный синтез гематита и магнетита (расчетные и экспериментальные данные). «Геол. и геофиз.», 1964, № 11.
10. Поспелов Г. Л. О явлениях магматического замещения в субэффузивной фации и субэффузивных стадиях развития сложных магматических комплексов Западной Сибири. Докл. сов. геологов МКГ, пробл. 14, Киев, 1960.
11. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. М., ИЛ, 1962.
12. Справочник химика, т. III. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М. — Л., Изд-во «Химия», 1964.
13. Тюрин Н. Г. К вопросу о составе гидротермальных растворов. «Геол. рудных месторожд.», 1963, № 4.
14. Чухров Ф. В. О миграции золота в зоне окисления. «Изв. АН СССР», серия геол., 1947, № 4.
15. Шахов Ф. Н. О происхождении гранитных магм и рудных месторождений. Тр. II Всес. петрограф. совещ. Изд-во АН СССР, 1960.
16. Щербаков Ю. Г., Пережорин Г. А. О химической связи золотого оруденения с интрузиями и вмещающими породами в Западной Сибири. «Геохимия», 1963, № 9.
17. Щербаков Ю. Г., Пережорин Г. А. К геохимии золота. «Геохимия», 1964, № 6.
18. Щербаков Ю. Г. Закономерности концентрации рудных элементов в гранитоидах и месторождениях. МГК, XXII сес., докл. сов. геологов. Проблемы генезиса руд. «Недра», 1964.
19. Щербина В. В. Кислотность магматического расплава в свете теории безводородных кислот. Сб. «Проблемы магмы и генезиса изверженных горных пород». М. Изд-во АН СССР, 1963.
20. Щербина В. В. Взаимосвязь явлений минералообразования и изоморфизма. «Геохимия», 1965, № 3.
21. Cloke P. L., Kelly W. C. Solubility of Gold under Inorganie Supergene Conditions. Econ. Geol. 1964, vol. 59, № 2.
22. Krauskopf K. B. The solubility of gold. Econ. Geol., 1951, vol. 46, № 8.
3. Paurbaix M. Atlas d'eguilibres electrochimique, Paris, 1963.

УДК 550.41 + 550.89

А. Л. ПАВЛОВ, А. И. ВАСИЛЬЕВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РИТМИЧЕСКИХ ТЕКСТУР

(геологические и расчетно-экспериментальные данные)

Условия образования ритмических текстур в рудах и околорудных породах относятся к числу наиболее интересных вопросов в рудной геологии. Это объясняется прежде всего тем, что текстурные рисунки характеризуют химические условия рудообразования, а ритмические текстуры являются одним из показателей особого характера этих условий.

Формирование ритмических текстур трактуется по-разному. Большинство исследователей связывает их образование с диффузионными явлениями в гелевых и негелевых средах [1, 6, 10, 16, 18, 19]. При этом форма и механизм их образования чаще всего сопоставляется с кольцами Лизеганга, которые имеют широко известный экспериментальный материал. Однако исследования образования ритмических текстур в последнее время начали выходить за рамки классических экспериментов по кольцам Лизеганга. В частности, П. И. Каушанской и Н. З. Нудманом, Г. Л. Поспеловым [3] было показано, что существует более общий механизм формирования ритмических текстур, а именно хроматографический, частным представителем которого является механизм колец Лизеганга.

В связи с этим нами были проведены специальные исследования ритмического рудоотложения на материалах таких гидротермально-метасоматических месторождений железа, как Тейское (Кузнецкий Алатау) и Краснояровское (Ангаро-Илимский район). С целью дополнительного изучения и выявления причин, приводящих к ритмическому выпадению в различных средах таких соединений, как магнетит, кальцит и соли, дающие классические кольца Лизеганга ($Ag_2Cr_2O_7$), нами была поставлена серия экспериментов и проведены некоторые расчеты, касающиеся химизма отложения полученных ритмических осадков в различных средах.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РИТМИЧЕСКИХ ТЕКСТУР ТЕЙСКОГО И КРАСНОЯРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Среди сибирских железорудных месторождений Тейское (Кузнецкий Алатау) и Краснояровское (Ангаро-Илимский район) рудные образования характеризуются наиболее широким распространением ритмических текстур.

В общих чертах геологические позиции вышеупомянутых месторождений близки между собой [7, 10, 11, 15, 17]. В том и другом случае «трубки

взрыва», в которых локализованы рудные тела и зоны околорудных метасоматитов, приурочены к крупным региональным разломам, развиваясь, с одной стороны, над штоками кварцевых сиенитов, граносиенитов и сиенит-порфиров (Тейское месторождение), а с другой — над пластовым траповым интрузивным телом (Краснояровское месторождение). Для этих месторождений в целом характерны брекчиевые и брекчиевидные текстуры и тесно связанные с ними ритмические текстуры. В частности, здесь распространено оконтурирование по трещинам блоков силикатных и карбонатных пород ритмическими отложениями рудного и нерудного вещества.

Помимо сходных черт, описываемые месторождения имеют и некоторые различия, обусловленные прежде всего неодинаковым развитием вмещающих карбонатных пород, температурами минералообразования и масштабами оруденения. Так, скарново-магнетитовые рудные тела Тейского месторождения [15,7], пространственно и генетически тесно связанные с телами девонских граносиенитов, кварцевых сиенитов и сиенит-порфиров, располагаются в основном в пределах толщи известняков. Общая зона минерализации имеет форму неправильной линзовидной трубообразной залежи. В пределах месторождения установлены магнезиальные [5] и известковистые скарны и широкая область гидротермально измененных пород. Проведенные нами исследования по гомогенизации газово-жидких включений во флюорите, отлагавшемся совместно с магнетитом, показали, что нижний предел температуры синтеза магнетита для Тейского месторождения колеблется в пределах 335—410°С, вследствие чего последнее может быть отнесено к среднетемпературным месторождениям железа. Специальное изучение руд с целью выяснения генезиса широко распространенных здесь блочно-брекчиевидных обособлений магнетита и ритмичных текстур позволило выяснить, что такие текстуры образуются на начальных этапах оруденения вмещающих пород. Из них блочные обособления характеризуются наличием метасоматических магнетитовых каемок ритмического сложения, окружающих интенсивно хлоритизированные и серпентинизированные обломки алюмосиликатных пород. В том случае, когда замещению магнетитом подвергаются трещиноватые мраморизованные известняки, на первых этапах рудного процесса появляются тонкие прожилки, сложенные мономинеральным агрегатом магнетита, как бы проявляющего дорудную трещиноватость этих пород. В дальнейшем при замещении магнетитом карбонатных блоков в процессе диффузии ионов железа возникают ритмически-полосчатые текстуры, характеризующиеся чередованием полосок магнетита и реликтового кальцита (рис. 1). Под микроскопом, как правило, полоски магнетита не представляют собой четко обособленных друг от друга мономинеральных зон (рис. 2). Зачастую они связаны между собой прожилками магнетита такой же мощности, как и сами полоски. Ритмически-полосчатые текстуры имеют четкие переходы к сетчато-перекрестным текстурам. Но если последние возникают при замещении магнетитом трещиноватых известняков, то первые образуются при замещении магнетитом отдельных пористых блоков известняков, заключенных в пределах сетчато-трещинной зоны. Косвенным доказательством этого может быть неравномерное распределение неправильных по форме участков развития ритмических текстур среди карбонатно-магнетитовых руд. При этом для каждого участка характерен свой узор ритмики и определенная мощность рудных и нерудных полосок. Процессы дальнейшего замещения трещиноватых карбонатных пород происходят в пределах объемов, ограниченных оторочками магнетита. Кальцит подвергается растворению и выносу. В результате на проводящих путях совместно с магнетитом появляются зональные магнетит-кальцитовые жилы. Аналогичные образования имеют место и на Краснояровском месторождении.

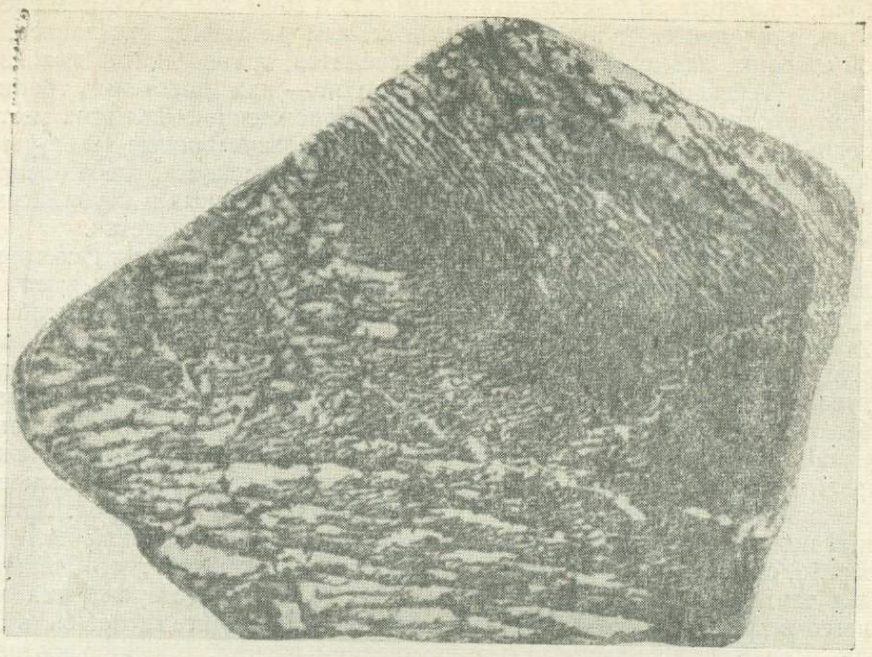


Рис. 1. Ритмически-полосчатая текстура типа бурундучной в магнетитовых рудах Тейского месторождения. Нат. вел.

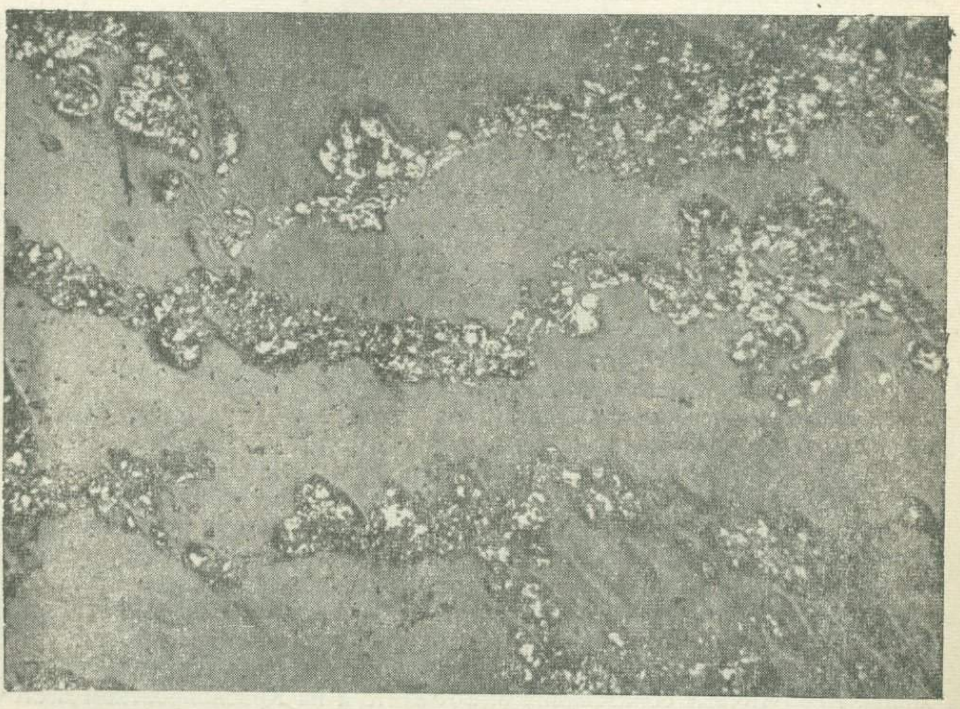


Рис. 2. Бурундучная магнетитовая руда из Тейского месторождения. Увел. 25.



Рис. 3. Метасоматические грубозональные обособления магнетита (Краснояровское месторождение. Увел. 10).

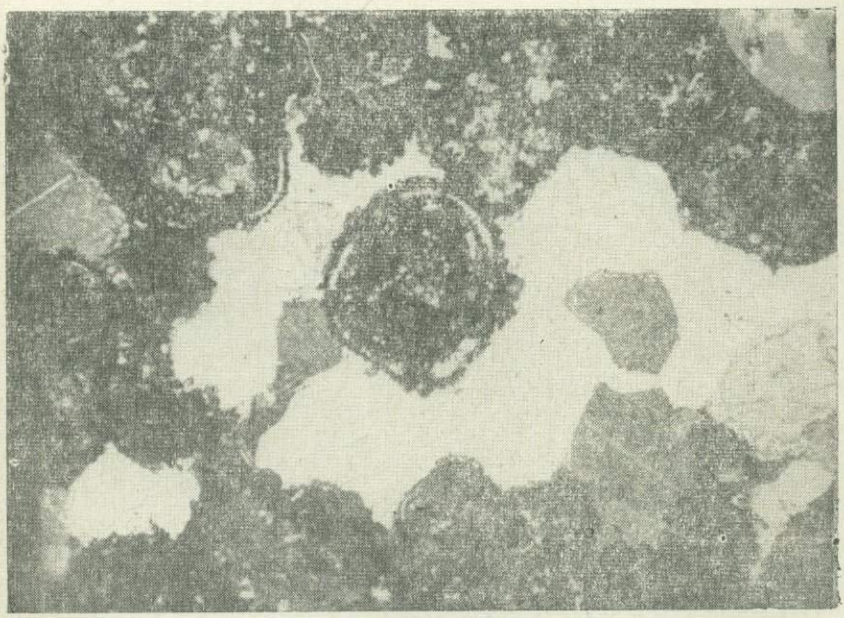


Рис. 4. Метасоматический оолит, развившийся в пределах контура блочно-брекчиевидных руд Краснояровского месторождения. Увел. 20.

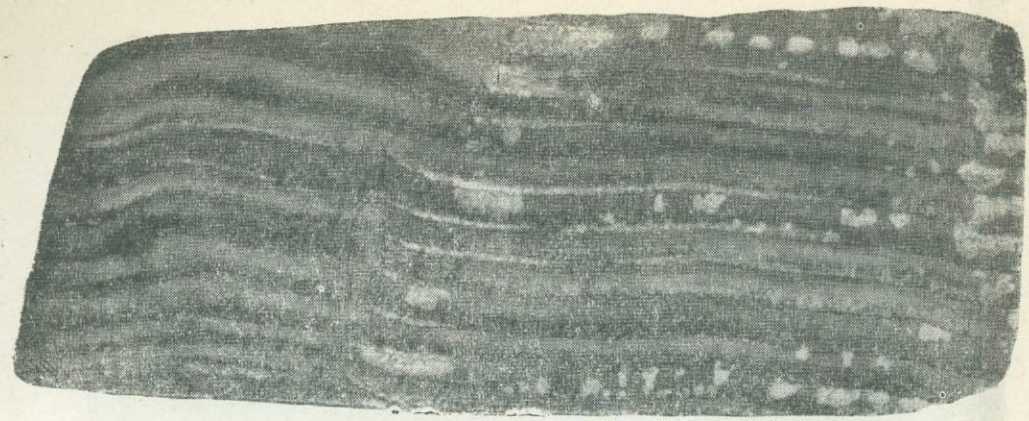


Рис. 5. Ритмически-полосчатая текстура магнетита (Краснояровское месторождение). Нат. вел.

Как уже отмечалось выше, в геологическом и генетическом отношениях, а также по текстурным особенностям [9, 10, 17] скарны и руды Краснояровского месторождения имеют много общего со скарнами и рудами Тейского месторождения, но характеризуются более низкими температурами их образования. Проведенные нами исследования температуры минералообразования методом гомогенизации газово-жидких включений в кальците, отлагавшемся совместно с магнетитом, показали, что в 15 включениях

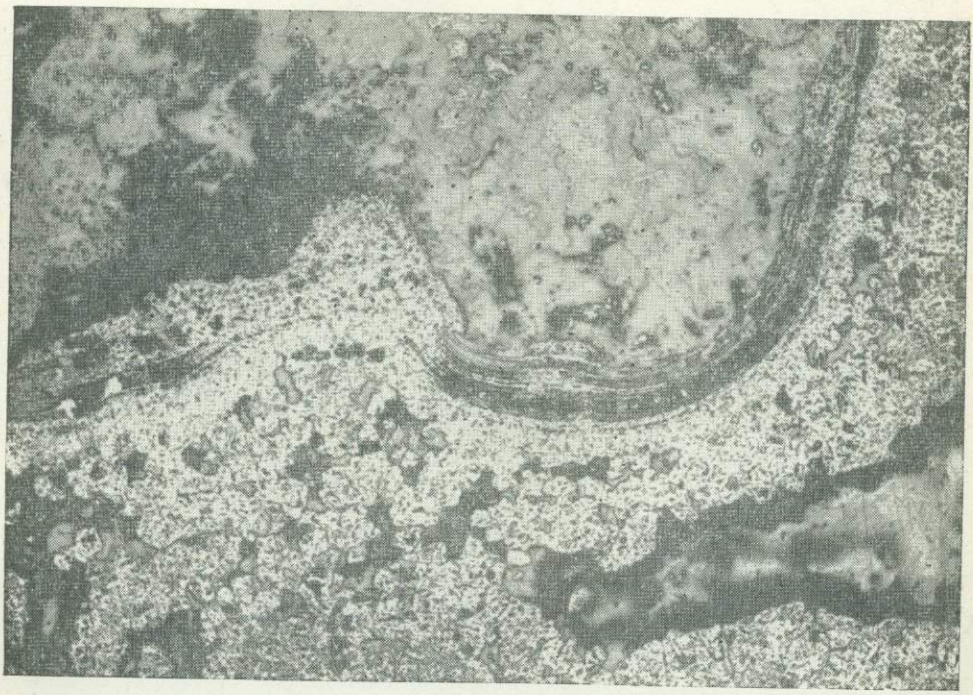


Рис. 6. Ритмические текстуры магнетита (Краснояровское месторождение). Увел. 25.

гомогенизация наступила при 180°, в 10 — при 192, в 3 — при 196 и в 2 — при 210°. При этом два последних включения содержали дополнительно и твердую фазу, растворение которой происходило при температуре 213—215°. Наиболее низкая температура, которая была зафиксирована в двух включениях, равна 160°. Следовательно, эти данные указывают на то, что в пределах рудного поля во времени и пространстве существовала дифференциация теплового поля, и в целом рудный процесс на Краснояровском месторождении действительно связан с низко-и среднетемпературными гидротермальными растворами, как это вытекает и из анализа геологической обстановки процессов рудообразования [10, 17]. Основную массу руд Краснояровского месторождения составляют брекчиевидные руды, образовавшиеся в процессе замещения магнетитом обломков эксплозивной брекчии. В процессе их замещения часто происходит формирование ритмически-полосчатых оторочек магнетита концентрически-зонального строения. Процесс замещения чаще всего начинается с периферии обломков. При этом углы последних сглаживаются, а ритмы магнетитовых оторочек приобретают волнистую форму (рис. 3). Если процесс замещения длителен, то формируются оолитоподобные тела (рис. 4). Наиболее широко ритмические текстуры развиты в жильных магнетитовых рудах. Здесь имеют место полосчатая, крустификационно-полосчатая, ритмически-зональная, сферолитовая или оолитовая, натечно-скорлуповатая, почковидная и другие текстуры.

На рис. 5. представлен образец руды ритмически-полосчатой текстуры, характеризующейся чередованием выдержанных по простиранию и падению полос мощностью 3 *мм*, состоящих из преобладающего скрытокристаллического магнетита, содержащего в макропорах серпентин и хлорит. В тонких промежутках между ними располагается нерудное вещество. В отдельных участках ритмов по магнетиту развивается вторичный тонкочешуйчатый гематит.

Микроскопическое изучение ритмов показало,что каждая полоска мелкозернистого магнетита в данном случае сформировалась в результате метасоматического замещения крупнозернистого кальцита. На рис. 6 отчетливо видно, что процесс замещения идет фронтально, одновременно захватывая целую серию зерен кальцита, в результате чего образуются ритмы с субпараллельным расположением. Их мощность колеблется от 1 до 2 *мм* в поперечнике. Особый интерес, на наш взгляд, представляют участки ритмических образований, в которых форма ритмов магнетита морфологически напоминает элементы микроскладок. Вероятно, при их образовании большую роль сыграла направленность диффузии рудообразующих ионов, идущих с двух сторон. Идентичные по морфологии формы различных солей, в том числе и $FeFe_2O_4$, с похожим механизмом образования были получены нами и экспериментальным путем.

Оолиты, встреченные в пределах распространения метасоматических вкрапленно-брекчиевидных руд месторождения, также представляют собой метасоматические образования [9, 10, 17]. Морфологически они обладают концентрически-зональным строением, характеризующимся наличием рудных и нерудных концентров. Внутренняя граница рудных концентров, как правило, более четкая. Такие оолиты обычно развиваются по карбонатному материалу, который цементирует эксплозионную брекчию. Зачастую в центральных частях округлых оолитоподобных образований (см. рис. 3) и оолитов присутствует реликтовый силикатный материал, представленный либо хлоритом, либо пироксен-гранатовым скарном, либо зеленовато-белым полуаморфным веществом, отвечающим хлориту. Ритмические текстуры возникают и в процессе скарнирования замещаемых эксплозивных брекчий, псевдоморфное замещение которых усложняет ритмообразование при оруденении. Груборитмические овальные обособления до 1,0 *см* в диаметре,

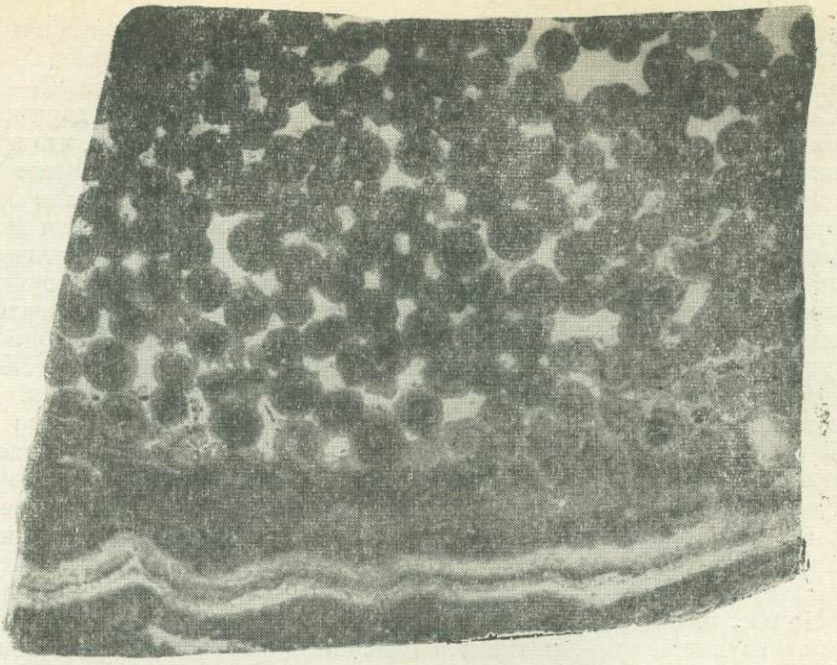


Рис. 7. Оолиты и сферолиты магнетита из жильных руд Краснояровского месторождения. Нат. вел.

сложенные преимущественно гранатом, обнаружены в центральных частях Краснояровского месторождения среди скарнированных пород. Как правило, вокруг подобных обособлений имеется тонкая (до 0,1—0,05 *см*) каемка серпентина. На отдельных участках гранат полностью замещается серпентином, но элементы радиальной лучистости и концентрической зональности сохраняются и легко диагностируются макроскопически. Изучение под микроскопом концентрически-зональных гнезд показывает, что при наложении рудного процесса вокруг подобных обособлений возникает внешняя концентрическая зона, состоящая из более густой вкрапленности магнетита. В основной массе, содержащей в себе данные гнезда, также имеется рудная вкрапленность, но по плотности она уступает отмеченной выше внешней зоне. Вероятно, при воздействии гидротермальных растворов на эксплозивные брекчии и растронутые взрывом породы происходило избирательное замещение обломков и трещиноватых пород с развитием вторичных брекчиевидных и ритмических текстур. При этом оолиты, сферолиты и грубозональные округлые образования, возникшие в пределах распространения метасоматических вкрапленно-брекчиевидных руд Краснояровского месторождения, морфологически не отличаются от колломорфных оолитов из жил заполнения (рис. 7). Они представляют собой яркий пример гнездового метасоматоза с четкими рудными и нерудными обособлениями метасоматического характера. Своеобразие текстур руд, характеризующееся зональностью и ритмичностью в распределении новообразованных минералов, и особенности химизма минеральных скоплений и вмещающих пород позволяют нам сделать ряд предположений о возможных причинах, приводящих к возникновению подобных скоплений минерального вещества.

Как уже было показано ранее [8], при образовании ферритов магния железа важную роль играет общее повышение щелочности системы, свя-

занное с нейтрализацией кислых рудоносных растворов, содержащих ионы Fe^{+2}, Fe^{+3} и Mg^{+2}, щелочными растворами. Для Тейского и Краснояровского месторождений наличие кальцита в рудах является своеобразным указателем на то, что щелочность среды была достаточно высока и что она может быть создана поровыми растворами, находящимися в равновесии с породами, в пределах которых они локализованы. Замеры *pH* суспензий различных пород из района месторождений подтверждают подобное положение. Поэтому образование брекчиевидных ритмических и оолитовых руд в известной мере можно представить как процесс формирования осадочных хроматограмм.

Реакции на границах встреч рудоносного раствора, фильтрующегося по трещинно-проводящей системе, с поровыми растворами, локализованными в определенных объемах, приводят к образованию нерастворимой каемки (хроматограммы) магнетита. Параллельно с осаждением магнетита на поверхности при диффузии происходит замещение обломков или блоков трещиноватой породы, приводящее к сглаживанию острых углов и выступов нерудных обломков с образованием ритмических текстурных рисунков.

При интенсивном метасоматозе, когда вещество обломка постепенно растворяется и выносится за пределы зоны рудообразования диффузионным и диффузионно-фильтрационным путем, происходит полное замещение обломка с образованием рудных псевдоморфоз со своеобразными текстурными рисунками ритмического характера.

Гнездовая локализация областей увлажнения в определенных объемах может быть объяснена как результат неравномерного их промачивания [12]. Именно дробленые и трещиноватые породы могут быть представлены в виде пород, обладающих повышенной, но резко неоднородной проницаемостью. Поэтому границы обломков будут своеобразными барьерами для тех поровых растворов, которые локализуются в пределах данного обломка, отделяясь по его границе от растворов цемента брекчий. Реакции замещения и реакции между кислыми рудоносными растворами, поступающими в породу по трещинам и сильнопористому цементу, и раствором, локализованным в пределах пористых блоков, имеют наибольшую скорость на острых углах обломка, нежели на его плоских и округлых границах. Впоследствии скорость реакции с образованием магнетита выравнивается и возникающие рудные оболочки имеют довольно правильные округлые очертания. Последующее перераспределение и замещение вещества диффузионным путем идет уже в пределах овального блока, что благоприятствует возникновению ритмики при отложении рудного вещества. По нашему мнению, именно такой механизм мог обусловить то разнообразие блочно-брекчиевидных образований преимущественно магнетитового состава (магнетитовые «обломки», магнетитовые сферические оторочки около силикатных и карбонатных обломков, метасоматические оолиты и концентрически-зональные образования), которые характерны для Краснояровского и, частично, для Тейского месторождений. Именно возможность своеобразной дифференциации раствора в пределах зоны разгрузки гидротерм, осложненной диффузионными процессами, в совокупности со свойствами элементов, участвующих в реакциях, с учетом сорбционных явлений могли привести к образованию оолитов, концентрически-зональных рудных обособлений и руд, характеризующихся наличием участков с ритмическими текстурами метасоматического генезиса. В этом случае Тейское и Краснояровское месторождения показывают, что рудные образования, имеющие «типично колломорфное строение», могут возникать и метасоматическим путем, тем самым расширяя примеры конвергентности генетических признаков рудных образований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Известно, что главным фактором, определяющим выпадение новых фаз при протекании химических реакций, является произведение активностей составных компонентов. Таким образом, решение вопроса о путях изменения активности, а следовательно, и химического потенциала компонентов, входящих в состав новых фаз, может помочь определить некоторые общие физико-химические условия образования ритмических текстур. С этой целью нами были исследованы изменения активности компонентов, входящих в состав новообразованной твердой фазы, и изменения водородного показателя *pH* при процессах ритмообразования и формировании сферических обособлений различных солей. Первая серия экспериментов проводилась с соединениями, дающими наиболее четкие ритмы $AgNO_3 + K_2Cr_2O_7$ в желатине. Вторая и третья серии были поставлены с целью получения ритмических текстур, возникающих при отложении кальцита ($CaCO_3$) и магнетита ($FeFe_2O_4$).

О п ы т 1. (Подробное его описание дано в статье А. И. Васильевой в этом же сборнике). Экспериментальная система представляет собой плоский стеклянный сосуд, в котором помещается двухсантиметровый слой носителя (5% раствор желатины), содержащего 0,25% $K_2Cr_2O_7$. 10% рабочий раствор $AgNO_3$ вводился в цилиндрический резервуар диаметром 2,5 *см*, расположенный в центре препарата. При соприкосновении рабочего раствора с носителем начинается процесс двухсторонней диффузии ионов, который приводит к образованию в желатине четких ритмов, располагающихся концентрически-зонально по отношению к резервуару (рис. 8). В первую очередь формируется довольно мощный (до 1 *см*) диффузионный слой белого цвета (KNO_3), в котором закладываются макроритмы $Ag_2Cr_2O_7$. Промежутки между ними представляют собою участки желатины, менее обогащенные $Ag_2Cr_2O_7$. По мере удаления фронта диффузии ионов от резервуара с рабочим раствором расстояние между ритмическими скоплениями $Ag_2Cr_2O_7$ все более и более возрастает. В этом же направлении увеличивается и мощность ритма с пропорциональным уменьшением плотности осадка. Микроскопическое изучение полученной ритмики показывает, что зоны осадка не представляют однородной массы нерастворимой соли $Ag_2Cr_2O_7$. Это, скорее всего, зона, обогащенная в большей части сферолитами соли, достигающими 0,06 *мм* в диаметре. В непосредственной близости от резервуара с рабочим раствором за счет повышенной плотности осадка частички слипаются и образуют мономинеральную зону. Но и в этом случае в пределах единой зоны нерастворимого осадка $Ag_2Cr_2O_7$ наблюдается своя микроритмичность (рис. 9). В зонах, удаленных от резервуара с рабочим раствором, микроритмичность не проявляется ввиду незначительной плотности осадка в зоне осаждения. По мере истощения рабочего раствора процесс затухает и носитель (желатина) в удалении от резервуара остается практически стерильным от осадка $Ag_2Cr_2O_7$.

Рассмотрим химизм процесса применительно к данным условиям.

$$2K^+ + Cr_2O_7^{-2} + 2Ag^+ + 2NO_3^- = 2K^+ + 2NO_3^- + Ag_2Cr_2O_7. \qquad (1)$$

Произведение растворимости $Ag_2Cr_2O_7$ (ПР) при стандартных условиях [20] равно $1 \cdot 10^{-6,7}$. Отсюда

$$[Ag^+]^2 \cdot [Cr_2O_7^{-2}] = 1 \cdot 10^{-6,7}. \qquad (2)$$

После логарифмирования и ряда преобразований уравнение (2) приобретает следующий вид:

$$-\lg[Ag^+] = 3,35 + 0,5 \lg[Cr_2O_7^{-2}]. \qquad (3)$$

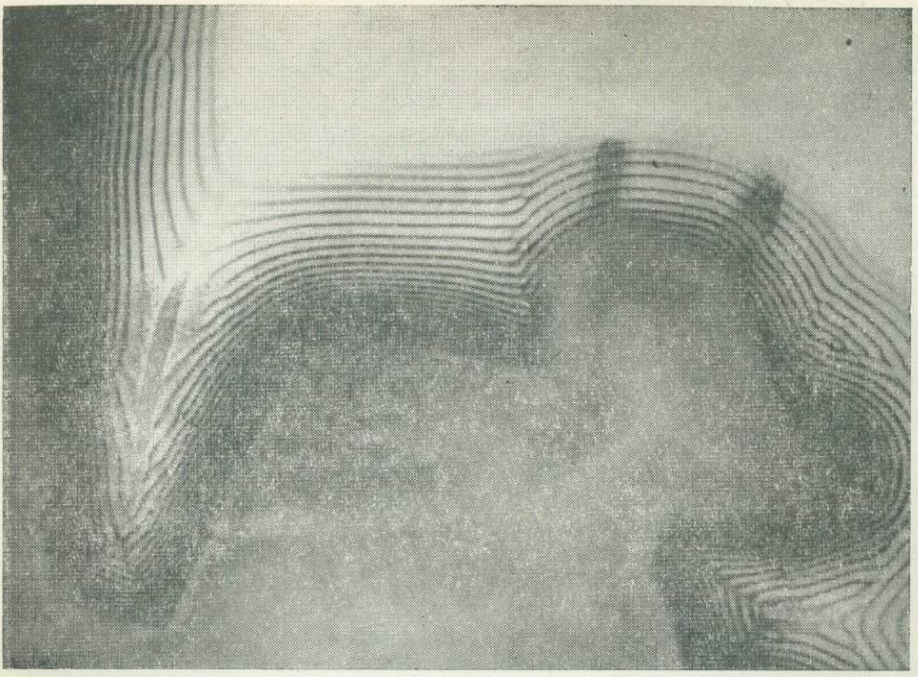


Рис. 8. Ритмически-полосчатая текстура $Ag_2Cr_2O_7$. Нат. вел.

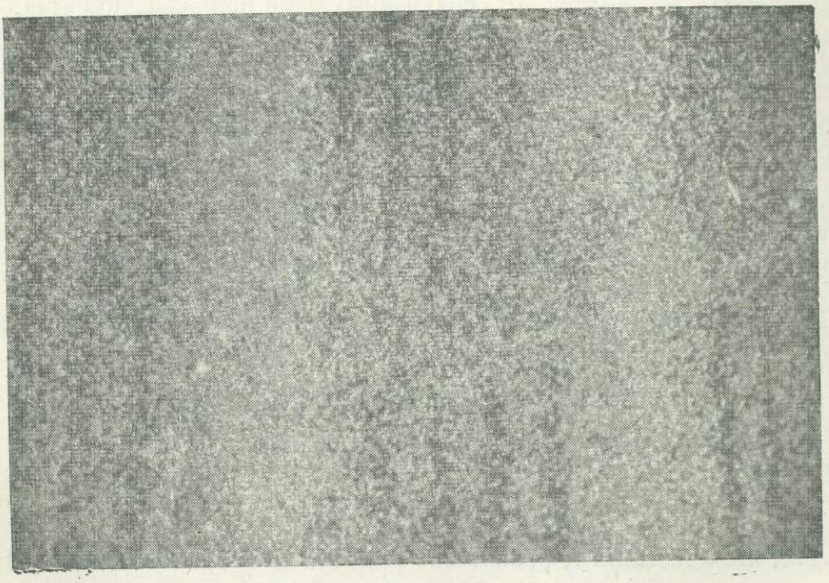


Рис. 9. Внутреннее строение макро- и микроритмичности $Ag_2Cr_2O_7$. Увел. 15.

В связи с тем, что в носителе концентрация ионов $Cr_2O_7^{-2}$, согласно исходным данным (0,25% раствор $K_2Cr_2O_7$), достигает величины $10^{-3,04}$, представляется возможность определить минимальную концентрацию ионов серебра, при которой равновесие реакции (1) сдвигается вправо. Из уравнения (3) находим, что $[Ag^+] = 10^{-1,83}$. В исходном 15% растворе $AgNO_3$ концентрация ионов серебра достигает величины $10^{-1,06}$. Поэтому образование новых ритмических зон $Ag_2Cr_2O_7$ будет происходить при достижении на передовом фронте диффузии концентрации ионов Ag^+ не ниже $10^{-1,83}$. Падение концентрации ионов серебра ниже этого показателя приводит к тому, что теоретически в системе осадок соли $Ag_2Cr_2O_7$ должен отсутствовать.

Помимо этого, следует иметь в виду и то, что кислотность-щелочность системы также играет существенную роль, влияя на активность реагирующих ионов. Замеры водородного показателя (*pH*) в изучаемой экспериментальной системе дали незначительное уменьшение его величины при появлении ритма.

Так, для раствора носителя величина *pH* равна 5,2. Появление светлой диффузионной волны, наблюдаемой визуально, характеризуется понижением *pH* до 3,85. В дальнейшем, с момента заложения ритмики и на протяжении ее формирования, *pH* понижается до 3,21, а затем ведет себя довольно стабильно, несколько увеличиваясь в направлении диффузии ионов серебра. В работе Ф. М. Шемякина и П. Ф. Михалева [19] отмечается большое влияние концентрации водородных ионов на образование периодических наслоений. Этими авторами приводятся данные о том, что при $pH = 6,15$ наслоения хорошо образованы и резко отделены друг от друга; при $pH = 5,10$ наслоения имеют тенденцию к появлению спиралей и замечаются случайно распределенные красновато-черные сферолиты; при $pH = 5,00$ наслоения получаются разорванными и неясными с образованием красновато-черных сферолитов; и, наконец, при $pH = 4,00$ никаких наслоений не отмечается и гель содержит более или менее равномерно распределенные красновато-черные сферолиты. Приведенные данные несколько отличаются от замеров *pH*, полученных нами при экспериментах. Но и в том и в другом случае замечено, что ритмичность предпочтительнее формируется при более высокой щелочности, характеризуясь повышенной четкостью границ. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что с ростом щелочности системы происходит переход $Cr_2O_7^{-2}$ в CrO_4^{-2} и в системе, помимо $Ag_2Cr_2O_7$, осаждается и Ag_2CrO_4, произведение растворимости которого, равное $10^{-11,39}$, на несколько порядков ниже произведения растворимости $Ag_2Cr_2O_7$. Поэтому появление ничтожных количеств CrO_4^{-2} в экспериментальной камере приводит к образованию красновато-черного осадка Ag_2CrO_4.

Попытаемся рассчитать значение *pH*, при котором происходит переход $Cr_2O_7^{-2}$ в CrO_4^{-2} в водной среде. Для реакции

$$H_2O + Cr_2O_7^{-2} \rightleftarrows 2\,HCrO_4^- \rightleftarrows 2H^+ + 2\,CrO_4^{-2} \qquad (4)$$

свободная энергия ΔF° равна 19,89 *ккал*.
Из уравнения (2)

$$\Delta F^\circ = -1,3643 \lg K \qquad (5)$$

находим, что константа K равновесия реакции достигает величины $10^{-14,58}$

$$10^{-14,58} = \frac{[H^+]^2\,[CrO_4^{-2}]^2}{[H_2O]\,[Cr_2O_7^{-2}]}. \qquad (6)$$

После логарифмирования данного уравнения с учетом допущения, что $[H_2O] = 1$ и подстановки вместо $[Cr_2O_7^{-2}]$ величины $10^{-3,04}$ (концентрации ионов $Cr_2O_7^{-2}$ в экспериментальной системе) получаем зависимость:

$$pH = 8{,}81 + \lg[CrO_4^{-2}]. \quad (7)$$

Отсюда при минимальном значении $pH = 3{,}21$ концентрация достигает величины $10^{-5,6}$. Но так как

$$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{-2}] = 10^{-11,39}, \quad (8)$$

концентрация ионов серебра в зоне осадкообразования не будет превышать $10^{-2,89}$. При $pH = 6{,}15$ она может достигнуть $10^{-2,56}$, а концентрация неосажденных ионов серебра понизится до $10^{-4,36}$.

Таким образом, описанные выше химические реакции позволяют оценить вероятность образования ритмических текстур, осаждение нерастворимых зон которых обусловлено вариациями концентраций ионизированных частиц в экспериментальной системе. Как показывают результаты, основную роль в этом играют скачкообразное изменение концентрации ионов серебра и характер равновесия системы $Cr_2O_7^{-2} - CrO_4^{-2}$, связанный с кислотностью-щелочностью среды.

О п ы т 2 поставлен с целью изучения физико-химических параметров при получении сферических форм карбонатов кальция и проводился в открытых колбах по методу Е. В. Рожковой и Н. В. Соловьева [16]. Для этого был приготовлен 1 *л* 0,5 *моль* раствора $CaCl_2$, с $pH = 5{,}0—5{,}1$ и 0,5 *л* 1 *моль* раствора Na_2CO_3 с $pH = 9{,}4$. Необходимое количество соды для полного осаждения вносилось в три приема. После смешивания раствора $CaCl_2$ с 1/3 объема Na_2CO_3 в результате ионообменной реакции образовался осадок $CaCO_3$ (кальцит) белого цвета*.

Исследование осадка на электронном микроскопе показало, что в основном это мелкие сферолиты со слабовыраженной концентрической зональностью (рис. 10, *а*, *б*). Процесс их образования идет стадийно.

1. Стадия выпадения аморфного осадка начинается сразу же по мере добавления к $CaCO_3$ раствора Na_2CO_3. При этом величина pH скачкообразно изменяется до 8,5.

2. Стадия уплотнения аморфного осадка характеризуется понижением щелочности от 8,1 до 7,2.

3. Стадия образования сферолитов активнее идет при $pH = 7{,}2$ до 6,3.

Поскольку авторами проводились замеры pH при добавлении только 1/3 *экв* объема Na_2CO_3, а согласно исследованиям Е. В. Рожковой и Н. В. Соловьева [16] процесс образования сферолитов при этом затухает, то величину $pH = 6{,}3$, вероятно, можно рассматривать как нижний предел формирования кальцитовых сферолитов.

Попытаемся проанализировать химизм процесса образования карбоната кальция. Очевидно, равновесие экспериментальной системы ($t = 25°C$, $P = 1$ *атм*) будет определяться следующими уравнениями [2]:

$$[Ca^{+2}][CO_3^{-2}] = K_{CaCO_3} = 10^{-8,3}; \quad (9)$$

$$\frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3} = 10^{-6,4}; \quad (10)$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} = K_{HCO_3^-} = 10^{-10,3}; \quad (11)$$

$$[Ca^{+2}][OH^-]^2 = ПР_{Ca(OH)_2} = 10^{-5,26}. \quad (12)$$

---

* Рентгеноструктурный анализ проводился в ИГиГ Н. И. Зюзиным.

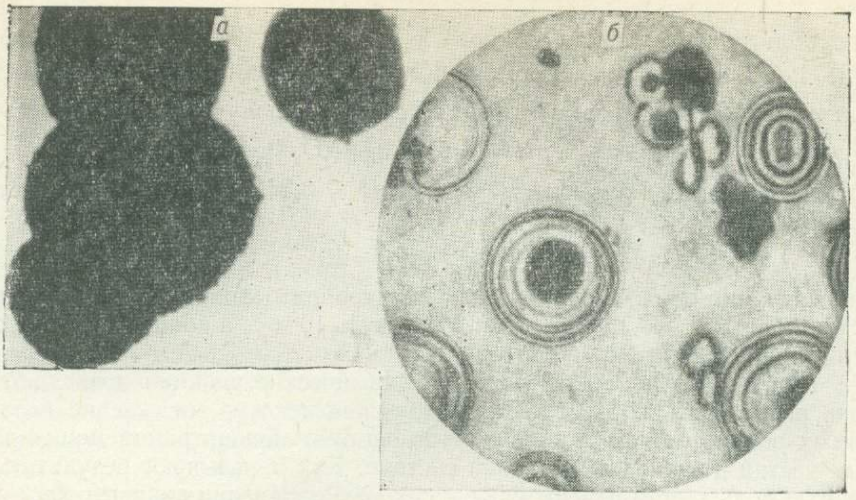


Рис. 10. Экспериментально полученные сферолиты.

а — сферолиты $CaCO_3$, увел. 10 × 500, *б* — внутреннее строение сферолитов $CaCO_3$ (по данным Е. В. Рожковой и Н. В. Соловьева [16]).

Из анализа приведенных уравнений нетрудно убедиться, что равенство активностей HCO_3^- и H_2CO_3 достигается при $pH = 6{,}4$, а CO_3^{--} и HCO_3^- — при $pH = 10{,}3$. Следовательно, поле устойчивости иона HCO_3^- по pH располагается в пределах 6,4—10,3. Выше и ниже предела активность HCO_3^- будет падать и вместо него в системе появятся соответственно H_2CO_3 или CO_3^{--}. Поэтому максимальная активность ионов HCO_3^- может быть достигнута при $pH = 8{,}4$. Вследствие того, что замеры pH экспериментальной системы находятся в пределах 6,4—10,3, равновесные условия определяются следующим уравнением:

$$CaCO_3 + H_2O = Ca^{+2} + HCO_3^- + OH^-. \qquad (13)$$

$$\Delta F^\circ = 16{,}39 \text{ ккал/моль}; \quad K = 10^{-11{,}7}.$$

Уравнение константы равновесия этой реакции после подстановки значений активности твердой фазы и воды и замены $[OH^-]$ через константу диссоциации воды и $[H^+]$ представляется в виде:

$$10^{2{,}3} \cdot [H^+] = [Ca^{+2}] \cdot [HCO_3^-]. \qquad (14)$$

После логарифмирования получаем следующее выражение:

$$pH = 2{,}3 - \lg a_{Ca^{+2}} - \lg a_{HCO_3^-}. \qquad (15)$$

Отсюда следует, что теоретически при высокой активности ионов Ca^{++} и HCO_3^- (например, 10^{-1}) кальцит может быть синтезирован при $pH = 4{,}3$. В свою очередь, понижение активностей (например, до 10^{-3}) для сохранения равновесия требует повышения pH до 8,3. Но так как поле устойчивости иона HCO_3^- ограничено в кислых условиях величиной $pH = 6{,}4$, то практически трудно описать образование кальцита ниже этого предела. К тому же в реальных системах с $pH = 4{,}3$ взятая нами в качестве примера высокая активность ионизированных частиц практически невозможна. Последнее предположение может быть подкреплено расчетами зависимости активности ионов кальция от кислотности-щелочности среды. Эта зависимость

получена при логарифмировании уравнения (12) после замены в нем $[OH^-]$ через K и $[H^+]$.

$$pH = 11{,}37 - 0{,}5 \lg a_{Ca^{+2}}. \quad (16)$$

Следовательно, активность ионов кальция, близкая к единице, может быть достигнута при $pH = 11{,}37$. Понижение или повышение кислотности среды приведет к понижению активности ионов кальция в системе. При этом следует иметь в виду, что количество кальция в системе постоянно. Таким образом, наиболее благоприятные условия для образования кальцита создаются при $pH = 8{,}4 - 11{,}37$ и несколько выше, когда возрастание активности ионов CO_3^- способствует, согласно уравнению (9), достижению необходимой величины K_{CaCO_3}.

Отметим, что наиболее благоприятные условия для образования карбонатов кальция создаются в нейтральных и щелочных условиях. При повышении кислотности процесс осаждения кальцита прекращается и ниже $pH = 4{,}3$ будет происходить разложение карбоната с выделением CO_2, частично растворяющейся в воде с образованием недиссоциированной H_2CO_3, и кальция в ионизированном состоянии.

О п ы т 3. Физико-химические условия, приводящие к образованию магнетита в системе, описаны нами ранее [8]. Следует напомнить только, что в основном магнетит может возникать в системе при нейтрализации кислых растворов щелочными. Поэтому представляет интерес выяснить зависимость между активностью ионов двух- и трехвалентного железа и кислотностью-щелочностью системы. Для нашего случая равновесная реакция пишется в следующем виде:

$$FeFe_2O_4 + 4H_2O = 2Fe^{+3} + Fe^{+2} + 8OH^-. \quad (17)$$

Для нее $\Delta F^\circ_P = 143{,}26$ *ккал/моль*, а константа равновесия реакции, рассчитанная по уравнению (5) при $t = 25°C$, $P = 1$ *атм*), равна $10^{-105{,}01}$. Приняв во внимание, что активности твердых веществ и воды близки к единице, уравнение константы равновесия реакции будет иметь вид:

$$10^{-105{,}01} = [Fe^{+3}]^2 [Fe^{+2}] [OH^-]^8. \quad (18)$$

После логарифмирования этого уравнения, в котором $[OH^-]$ выражается через константу диссоциации воды и активность ионов водорода, получаем следующее уравнение:

$$pH = -0{,}12 - 0{,}25 \lg a_{Fe^{+3}} - 0{,}12 \lg a_{Fe^{+2}}. \quad (19)$$

Данное уравнение характеризует в общем виде функциональную зависимость pH образования магнетита от активности ионов трех- и двухвалентного железа в растворе. Принимая во внимание, что активности ионов железа ниже величины 10^{-8} не имеют реального смысла, для экспериментальных систем можно определить границу pH синтеза магнетита. Для указанной выше активности ионов двух- и трехвалентного железа синтез магнетита возможен при $pH = 2{,}84$. Увеличение же активности ионов железа будет способствовать образованию магнетита и при более низких pH.

Если система характеризуется наличием гидроокиси железа и ионов двухвалентного железа, синтез магнетита возможен по следующей схеме:

$$2Fe(OH)_3 + Fe^{+2} = FeFe_2O_4 + 2H_2O + 2H^+; \quad (20)$$

$$\Delta F^\circ = -3{,}48 \text{ккал/моль}; \quad K = 10^{2{,}55}.$$

После логарифмирования уравнения константы равновесия реакции получаем выражение

$$pH = -1{,}55 - 0{,}5 \lg a_{Fe^{+2}}. \quad (21)$$

Далее, по уравнению [8]

$$pH = 1{,}3 - 0{,}33 \lg a_{Fe^{+3}} \qquad (22)$$

находим нижнюю границу pH образования гидроокиси железа при активности ионов трехвалентного железа 10^{-1}, не превышающей величины 1,66. Подставив полученную величину в уравнение (21), определяем, что для подобной системы синтез магнетита уже возможен при $pH = 1{,}66$ и активности ионов двухвалентного железа $10^{-6{,}36}$.

Несколько отлично по режиму кислотности-щелочности образование магнетита при наличии в системе лишь ионов двухвалентного железа. Уравнение полуреакции для этого случая может быть записано в следующем виде:

$$3\,Fe^{+2} + 6\,OH^- = FeFe_2O_4 + 2\,H_2O + 2\,H^+ + 2e^-; \qquad (23)$$

$$\Delta F^\circ = -69{,}31 \text{ккал/моль}; \quad K = 10^{50{,}81}.$$

Уравнение pH образования магнетита после логарифмирования выражения

$$K = \frac{[H^+]^2}{[Fe^{+2}]^3\,[OH^-]^6} \qquad (24)$$

и подстановки числовых значений приобретает вид:

$$pH = 4{,}15 - 0{,}37 \lg a_{Fe^{+2}}. \qquad (25)$$

Нетрудно убедиться, что при падении активности ионов двухвалентного железа от 10^{-1} до 10^{-8} pH синтеза магнетита будет возрастать от 4,52 до 7,11.

Несомненно, что в реальных системах pH синтеза магнетита будет отличаться от расчетных и отклонение будет тем значительнее, чем сложнее система. Но общая закономерность, характеризующая увеличение количества нерастворимого осадка магнетита при возрастании щелочности и падении активности ионов железа, будет сохраняться.

Действительно, экспериментальное получение магнетита при титровании смеси 5% растворов $FeCl_2 + FeCl_3$ 5% раствором NaOH показало, что его синтез возможен при $pH = 2{,}84$ и несколько ниже. Нами с помощью прибора ЛП-58 было зафиксировано выпадение магнетита в экспериментальной системе при pH около 2,6—2,8 с последующим его изменением до 4,5—5,6 и выше. Последующее возрастание щелочности системы при добавлении раствора NaOH в избыточных количествах приводило к более полному осаждению ионов железа в виде магнетита в пределах его поля устойчивости.

О п ы т 4 является частичным повторением ранее поставленных [8]. Он проводился в прозрачном трехкамерном закрытом приборе из оргстекла, разделенном пористыми перегородками. В одну из крайних камер заливалась смесь 5% растворов $FeCl_2$ и $FeCl_3$ в соотношении 1:2, во вторую вводился 5% раствор NaOH. Центральная камера заполнялась в первом случае мелкозернистым кварц-полевошпатовым песком, а во втором — дробленым стеклом — пирексом (фракция $< 0{,}25$ *мм*). При встречной диффузии реагентов в носителе образуется труднорастворимое соединение — магнетит. В однородной гомогенной среде возникает серия параллельных магнетитовых жил, характеризующихся определенной мощностью (до 3 *мм*). Расстояния между этими жилами достигают 4 *мм*. Границы ритмов более четкие со стороны диффузии NaOH и несколько расплывчатые со стороны диффузии $FeCl_2 + FeCl_3$. В этом же направлении увеличивается и расстояние между ритмами.

В носителе, представленном дробленым стеклом, помимо ритмически локализованных и хаотически расположенных жил и прожилков возникают

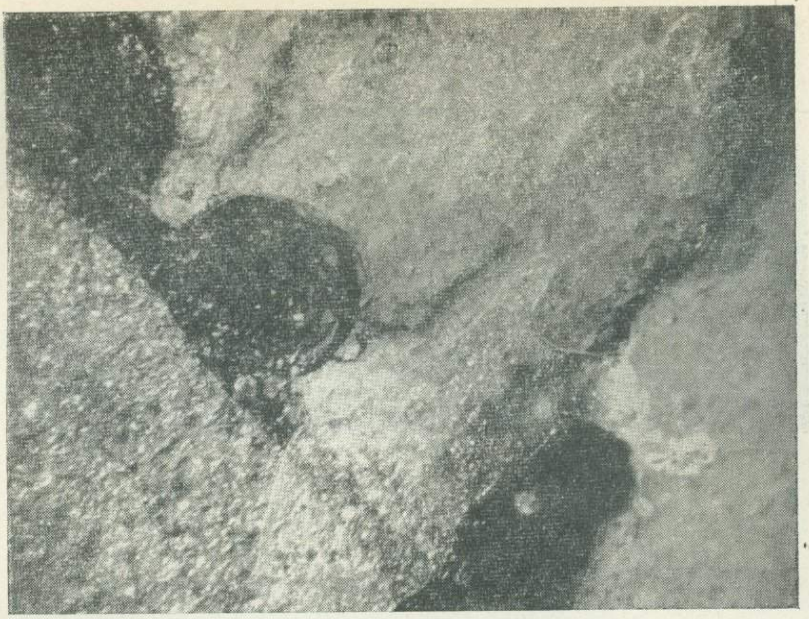


Рис. 11. Концентрически-зональные обособления магнетита, возникшие в экспериментальной системе. Увел. 10.



Рис. 12. Магнетитовые «залежи», осложненные ритмическим отложением вещества. Опыт 4. Нат. вел.

концентрически-зональные скопления магнетита (рис. 11). И в этом случае от центра сферолитоподобного образования к периферии происходит увеличение расстояния между концентрами.

В процессе повторной серии экспериментов подобного рода выяснилось, что при увеличении концентрации растворов расстояния между прожилка-



Рис. 13. Почковидные грубозональные скопления магнетита, возникшие в силикатном коллоиде. Нат. вел.

ми сокращаются. Уменьшение концентрации реагирующих растворов приводит к увеличению расстояния между магнетитовыми ритмами. При этом мощность магнетитовых ритмов практически остается постоянной.

Следует заметить, что ритмические текстуры возникают лишь при наличии четко выраженных диффузионных фронтов. Для большинства же экс-



Рис. 14. Макроритмичность магнетита (темное), образующаяся при диффузии ионов двух- и трехвалентного железа в силикатном коллоиде (светлое). Увел. 2.

периментов, проведенных в трехкамерном приборе и характеризующихся некоторой неоднородностью носителя, более характерны магнетитовые «залежи» (рис. 12), осложненные на отдельных участках ритмическим отложением вещества.

Опыт 5 проводился так же, как и опыт 3, в трехкамерном сосуде, но в отличие от него средняя камера заполнялась коллоидом (силикатным клеем), имеющим щелочную реакцию. При фильтрации растворов на первом этапе и последующей диффузии реагентов в данной среде возникают почковидные обособления, оторочки и линейно вытянутые скопления магнетита (рис. 13). В дальнейшем при стабилизации фронта встречи реагирующих растворов последующая диффузия ионов железа в коллоидную среду приводит к образованию ритмических и колломорфно подобных текстурных рисунков (рис. 14). Морфологически полученные текстурные рисунки напоминают текстуры магно-магнетитовых руд Краснояровского месторождения (см. рис. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При сравнении текстурных рисунков, полученных экспериментально, с текстурами руд Тейского и Краснояровского месторождений, отчетливо наблюдается морфологическое тождество этих образований. Действительно, экспериментально полученные концентрически-зональные обособления (см. рис. 11) и метасоматические оолиты Краснояровского месторождения (см. рис. 4) морфологически близки между собой. Имеют определенные черты сходства грубозональные скопления магнетита Краснояровского (см. рис. 3) и подобные им образования Тейского месторождений со скоплениями магнетита, полученными экспериментально при воздействии кислых растворов, содержащих ионы Fe^{+3} и Fe^{+2}, на силикатный коллоид (см. рис. 13). Возникающая при этом ритмичность (см. рис. 14) близка по морфологии с ритмическими структурами Теи (см. рис. 1) и Краснояровки (см. рис. 5, 6). В свою очередь, колломорфные оолиты Краснояровского месторождения (см. рис. 7) морфологически похожи на карбонатные оолиты, полученные опытным путем (см. рис. 10, *а*, *б*).

Четкая классическая макро- и микроритмичность $Ag_2Cr_2O_7$ (см. рис. 8, 9) также подобна ритмическим текстурам Теи и Краснояровки (см. рис. 1, 2, 5). При этом как для природных (см. рис. 2), так и для экспериментальных (см. рис. 9) текстур под микроскопом характерно, что ритмы их не представляют собой плотных и равных по мощности жилок. Это, скорее всего, неравномерное распределение минеральных скоплений, плотность которых в пределах зоны ритма несколько повышена.

Проведенный сравнительный анализ показывает, что ритмические текстуры минеральных образований, имеющие широкое развитие на природных объектах и полученные в экспериментальных системах, имеют много сходных морфологических черт и в ряде случаев неотличимы друг от друга. Подобное тождество наталкивает нас на мысль, что морфологически тождественные рисунки минеральных скоплений могут возникать в тождественной физико-химической обстановке и при сходной кинетике химических реакций. Более того, экспериментально полученные скопления магнетита различных текстурных рисунков могут, по-видимому, служить доказательством того, что и в природных системах возможны подобные физико-химические условия с аналогичным характером кинетики химических реакций. Поэтому правильная интерпретация геологических и экспериментальных данных с целью выяснения причин, приводящих к образованию ритмичес-

ких текстур, имеет важное значение для теории и практики рудообразования.

Не останавливаясь на обзоре имеющихся точек зрения на механизм образования ритмических текстур [1, 3, 4, 6, 10, 16, 18, 19], отметим только, что наиболее приемлемой гипотезой, на наш взгляд, является гипотеза, отводящая главную роль степени пересыщения системы реагирующими компонентами. В общем виде механизм образования минеральных скоплений и их обособлений с формированием ритмических осадков рассмотрен в работе В. А. Киреева [4], который считает, что для самопроизвольного образования зародышей (на передовом фронте диффузии реагентов) требуется определенная степень пересыщения. При этом пересыщение имеется лишь тогда, когда произведение активностей реагирующих компонентов превышает критическую величину произведения растворимости данного соединения. В этом случае, во-первых, произойдет резкое (скачком) снижение концентраций реагентов на диффузионном фронте, а во-вторых, если процесс эндотермический, то повысится температура на локальном участке, способствуя дальнейшему течению химической реакции. Вследствие того, что пересыщение в системе, вероятнее всего, достигается на передовом фронте, выпадение минерального вещества в преобладающих количествах будет происходить в пределах линейной зоны пересыщения. В дальнейшем последует своеобразное перераспределение вещества в пределах данной зоны. Последнее обусловлено тем, что раствор, равновесный с крупными кристаллами данного вещества, не насыщен по отношению к мелким кристаллам. Процесс перераспределения (растворения более мелких и формирования крупных кристаллов) приводит к тому, что в центре зоны, где было достигнуто максимальное пересыщение и выпало максимальное количество осадка, происходит стягивание вещества с периферии и увеличение размеров новообразований. По мере их роста система постепенно приближается к состоянию равновесия между взаимодействующими фазами. И если процесс накопления новообразований происходит в каком-либо носителе, то формируется обособленная жилка-ритм минерального вещества, повторяющая контуры диффузионного фронта. Дальнейшая диффузия (сдвигание фронта встречи реагирующих компонентов) приводит к тому, что для выпадения в системе нерастворимого осадка снова необходимо достижение момента пересыщения, способствующего образованию новой жилки-ритма на определенном расстоянии от предыдущей, и т. д. Для случаев, когда взаимодействие растворов, пересыщение и образование новой фазы происходит в пределах какого-либо носителя (желатины, песка, горной породы и т. п.), физико-химические процессы, протекающие с периодически повторяющимися возрастаниями скорости, приводят к формированию ритмических текстур. Следует подчеркнуть, что важную роль при этом играет перемещение зоны взаимодействия при диффузионном переносе реагирующих компонентов при сохранении новообразований на участках пересыщения.

В последнее время теоретическая модель процессов ритмообразования и ее приложение к реальным условиям была исследована Г. Л. Поспеловым, П. И. Каушанской и Н. З. Нудманом [3]. В качестве реальных случаев ими рассматривались только те, в которых центры кристаллизации новых фаз находились в зоне пересыщения.

Выяснилось следующее: а) при встречной диффузии в пористых телах образуется только одна зона осадка, затрудняющая дальнейшую диффузию компонентов; б) число зон, форма, размер и время проявлений зависят в основном от состава растворов, начальных концентраций, коэффициентов диффузии, свойств носителя и температуры; в) ритмическое осадкообразование проявляется в форме последовательного возникновения одной зоны вслед за другой и в форме ритмического перераспределения вещества внут-

ри зоны осадкообразования, когда формирование вторичных зон ритмических осадков идет по типу «обратной волны»; г) группы зон развиваются незакономерно, образуя неправильные и в том числе складкоподобные скопления. При этом иногда происходит частичное или полное разрушение отдельных, ранее выпавших зон осадков, их перестройка с образованием зон уплотнения.

Если в идеальном случае начальные и конечные процессы образования периодических зон осадков были одинаковыми, то в реальных условиях первая зона осадков начинала играть роль мембраны, тем самым уменьшая проницаемость среды. В связи с этим диффузионный поток уменьшался до установления некоторого стационарного распределения концентрации. Когда же интенсивность потока уменьшалась до такой величины, при которой за очередной зоной осадка в направлении миграции более подвижного иона уже не могла возникнуть минеральная полоса, процесс образования новых зон прекращался.

Опираясь на приведенные выше теоретические положения, рассмотрим кинетику процесса при образовании ритмических текстур в экспериментальных системах с $Ag_2Cr_2O_7 + Ag_2CrO_4$ и $FeFe_2O_4$ и в природных системах с железо-магнезиальными и магнезиальными ферритами. Наблюдение за ходом опыта 4 показало, что первоначально при встречной диффузии реагирующих компонентов образуется одна зона осадка магнетита. Возникнув на первом этапе, жилка начинает играть роль полупроницаемой мембраны, замедляя диффузию компонентов, способствующих увеличению щелочности системы и практически полностью затормаживая диффузию ионов железа. Помимо этого, встречная диффузия компонентов, среди которых ионы гидроксильной группы имеют более высокую скорость диффузии, нежели ионы железа, уже предопределяет образование периодических зон осадка в направлении от первой зоны к резервуару с раствором хлоридов железа. Оказывается, что в плотном тонкозернистом носителе расстояние между ритмами уменьшается, в грубозернистом — увеличивается. Последнее объясняется более низкой скоростью диффузии ионов в более плотных средах, приводящей к возрастанию пересыщения на более близком расстоянии от первичной зоны осадка.

Далее, согласно рассматриваемой гипотезе, моменты пересыщения компонентов в однородном носителе могут достигаться тем быстрее и ближе от предыдущей зоны пересыщения и осадкообразования, чем выше градиент концентрации. Поэтому при получении ритмических текстур расстояние между ритмами должно определяться не только физическими свойствами носителя, но и концентрациями исходных реагентов. Описанные результаты экспериментов показывают, что повышение концентраций исходных растворов приводит к уменьшению расстояния между ритмами и, наоборот, падение их увеличивает это расстояние. Дальнейшее перераспределение вещества происходит уже в пределах зоны, приводя к уплотнению осадка и его фиксации на определенном месте.

В случае повышенных концентраций хлоридов железа по отношению к щелочным компонентам может наблюдаться и наблюдается диффузия ионов железа через первоначально возникшую зону осадка магнетита в сторону щелочного раствора с образованием тонкой ритмичности магнетита. Ввиду того, что мембранный эффект магнетитовой жилки по отношению к ионам железа достаточно высок, диффузионный поток ионов железа быстро исчерпывается и общая ширина зоны ритмообразования становится незначительной. Результаты экспериментов и исследования природного материала убеждают в правомерности данного положения.

Возникновение ритмических текстур природных объектов, на наш взгляд, характеризуется наличием определенного ряда особенностей, от-

личающих природные системы от экспериментальных. Это прежде всего касается модели природной системы. Во-первых, при образовании ритмических текстур железорудных месторождений взаимодействие фильтрующихся кислых рудоносных растворов, осложненное диффузионными процессами, определяется односторонней диффузией ионов железа во вмещающие породы карбонатного и силикатного состава, содержащих гидроксильные группы OH^-. Поэтому пересыщение в системе будет достигаться за счет увеличения концентрации на диффузионном фронте ионов железа, в то время как концентрация ионов OH^- будет практически постоянна, несколько уменьшаясь в зоне образования осадков в момент его выпадения. Во-вторых, концентрация ионов OH^- определяется гидролизом карбонатных пород и пород силикатного состава, протекающим в основном в системе застойного гидродинамического режима. В связи с этим различная степень гидролиза различных вмещающих пород, предопределяя дифференциацию химического поля по кислотности-щелочности, играет важную роль в локализации магнетитового оруденения различных текстурных разновидностей. При этом влияние рудоподводящих и рудоконтролирующих структур дополнительно усложняет как фильтрационно-диффузионный поток рудообразующих растворов, так и дифференциацию поля по кислотности-щелочности. И лишь на тех участках вмещающих пород, которые характеризуются однородностью литологии и кислотности-щелочности (pH) поровых растворов при наличии диффузионного фронта рудообразующего раствора, возможно ритмическое накопление осадка в пределах формирующихся рудных метасоматических тел. Метасоматическое отложение рудного вещества, в свою очередь, способствует растворению и гидролизу минералов вмещающих пород, что вносит дополнительные усложнения в физико-химическую систему, препятствуя широкому развитию ритмических текстур. Гнездообразное расположение руд с ритмическими текстурами в пределах гидротермально-метасоматических месторождений, по-видимому, служит подтверждением правомерности данного предположения.

В свою очередь, высокая однородность коллоидных растворов в открытых трещинах и полостях благоприятствует равномерности изменения водородного потенциала в пределах гипотетической системы, определяя этим самым одновременность выпадения периодических осадков в значительных объемах. При этом расстояние между ритмами в пределах одного участка является постоянной величиной в отличие от экспериментально полученной ритмики $Ag_2Cr_2O_7$ в желатине, для которой расстояние между ритмами увеличивается в направлении движения диффузионного фронта ионов серебра.

Оолиты колломорфного происхождения, характерные для центральных частей жил выполнения Краснояровского месторождения, однородные по размерам и характеру расположения концентрических зон и радиальной лучистости, также могли возникнуть в результате общей эволюции коллоидной системы в сторону увеличения щелочности, что и привело при пересыщении системы к одновременному и повсеместному возникновению зародышей новой фазы и последующему равномерному росту оолитовых стяжений. Характер образования оолитовых скоплений карбонатного состава в экспериментальной системе подтверждает правомерность высказанного положения.

ВЫВОДЫ

Данные, полученные при теоретических и экспериментальных исследованиях с привлечением материала по природным объектам, позволяют следующим образом охарактеризовать комплекс физико-химических условий, приводящий к возникновению ритмических осадков при минералообразовании.

1. На Тейском месторождении участки развития метасоматических руд с ритмическими текстурами располагаются на периферии рудных тел совместно с брекчиевидными рудами.

2. Краснояровское месторождение характеризуется преимущественным развитием руд с колломорфными ритмическими текстурами в пределах рудных скоплений, приуроченных к трещинам выполнения, в то время как метасоматические оолиты и метасоматические скопления магнетита располагаются в пределах контура распространения брекчиевидных метасоматических руд.

3. Основным условием образования ритмических текстур является достижение моментов пересыщения на фронте диффузионной волны реагентов в однородном по физическим и химическим свойствам носителе (вмещающей породе).

4. Расстояние между возникающими ритмами находится в обратной зависимости от концентрации реагентов исходного раствора и в прямой зависимости от удаленности возникающего ритма от камеры с активным раствором.

5. В экспериментальных системах по синтезу ритмических скоплений магнетита при встречной диффузии реагентов первоначально возникшая зона осадка магнетита служит полупроницаемой мембраной для ионов железа, но допускает свободную диффузию гидроксил-иона, что обусловливает отложение последующих ритмов по направлению к камере с раствором хлоридов железа, но выпадение магнетита начинается в кислых условиях при величине *pH*, не превышающей 2,84. Увеличение активности ионов двух- и трехвалентного железа может привести к дальнейшему уменьшению *pH* образования магнетита.

Повышение щелочности системы способствует более полному осаждению ионов железа в виде магнетита.

6. При низких значениях концентраций гидроксил-иона возможна незначительная диффузия ионов железа через зону осадка магнетита, способствующая ритмообразованию в зоне развития щелочного раствора. При этом количество ритмов и их мощность незначительны вследствие резкого падения концентрации ионов железа на диффузионном фронте.

7. На гидротермально-метасоматических месторождениях железа ритмические текстуры возникают при наличии фронта диффузии металлических ионов в однородных по физическим и химическим свойствам участках вмещающих пород.

8. Экспериментально показано, что уменьшение концентраций реагирующих компонентов приводит к увеличению расстояния между ритмами и, наоборот, увеличение концентраций реагирующих веществ способствует сближению ритмов труднорастворимых соединений.

9. В жилах выполнения формирование линейных ритмических текстур обусловлено наличием диффузионного фронта гидроксил-ионов, который и обусловливает возможность появления зон пересыщения, фиксируемых ритмическими осадками магнетита.

10. Образование скоплений оолитов в центральных частях жил выполнения обусловливается достижением момента пересыщения в нераскристаллизованной части раствора и мгновенного возникновения большой массы центров кристаллизации с последующим нарастанием концентров.

11. Образование карбонатных оолитов находится в тесной зависимости от режима кислотности-щелочности системы и активности реагирующих компонентов, способствующих достижению моментов пересыщения.

Приведенный материал и полученные при этом выводы, естественно, не исчерпывают возможный механизм образования ритмических текстурных рисунков, широко распространенных в реальных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А. Г., Генкин А. Д. Филимонова А. А., Шадлун Т. Н. Текстуры и структуры руд. Госгеолтехиздат, 1958.
2. Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. М., ИЛ, 1962.
3. Каушанская П. И., Нудман Н. З., Поспелов Г. Л. Периодические осадочные хроматограммы и кольца Лизеганга. «Коллоид. ж.», 1966, № 2.
4. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М., Госхимиздат, 1959.
5. Комаров П. В. Магнезиальные скарны Тейского месторождения. «Геол. рудных месторожд.», 1961, № 2.
6. Павлов Н. В. О гипогенных магнетит-гематитовых оолитах из железорудных месторождений Ангаро-Илимского района. «Изв. АН СССР», серия геол., 1956, № 4.
7. Павлов А. Л. О некоторых особенностях формирования брекчиевидных пород Тейского рудного поля. «Геол. и геофиз.», 1964, № 6.
8. Павлов А. Л. Низкотемпературный гидротермальный синтез гематита и магнетита (расчетные и экспериментальные данные). «Геол. и геофиз.», 1964, № 11.
9. Павлов А. Л. О метасоматических оолитах и концентрически-зональных образованиях Краснояровского месторождения (Ангаро-Илимский район). «Геол. и геофиз.», 1965, № 4.
10. Павлов Н. В. Магномагнетитовые месторождения района Тунгусской синеклизы Сибирской платформы. М., Изд-во АН СССР, 1961.
11. Поляков Г. В. Магматические комплексы Тейской группы железорудных месторождений (Кузнецкий Алатау). Сб. Основные идеи М. А. Усова в геологии. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1960.
12. Поспелов Г. Л. О природе границ метасоматических тел и роли гидротермального промачивания при их образовании. Сб. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд», т. II, М., Изд-во АН СССР, 1963.
13. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И. Внетрещинное образование рудных жил и штокверков при сорбционном замещении. М. Докл. на XXII МГК, проблема № 5, 1964.
14. Поспелов Г. Л., Каушанская П. И., Лапин С. С. Об образовании жилоподобных и брекчиевидных форм минерализации вне трещин. «Геол. рудных месторожд.», 1961, № 2.
15. Поспелов Г. Л., Кинэ О. Г. Тейско-Тузухсинская группа железорудных месторождений. Сб. «Железорудные месторожд. Алтае-Саянской горной области», т. I, кн. 2, М., Изд-во АН СССР, 1959.
16. Рожкова Е. В., Соловьев Н. В. К вопросу образования сферолитовых и оолитовых структур. Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, т. XV (4), 1937.
17. Страхов Л. Г. Сб. «Ангаро-Илимские железорудные месторождения трапповой формации южной части Сибирской платформы». МГ и ОН СССР. М., Геолтехиздат, 1960.
18. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
19. Шемякин Ф. М., Михалев П. Ф. Физико-химические периодические процессы. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1938.
20. Справочник химика, т. III. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М. — Л., «Химия», 1964.

УДК 551.25

В. И. СОТНИКОВ, А. Н. ДУДАРЕВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНИТА С ВОДОЙ И РАСТВОРОМ Na_2CO_3 В УСЛОВИЯХ НЕОДНОРОДНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ

При экспериментальном исследовании энергетики метасоматических процессов нами были получены некоторые данные по динамическому взаимодействию воды и водного раствора Na_2CO_3 0,25 N со слабомусковитизированным гранитом. Эти данные, на наш взгляд, представляют определенный интерес для суждения о сущности и характере природных метасоматизирующих растворов. Выбор мусковитизированного гранита для эксперимента был обусловлен тем, что именно среди подобных пород часто локализуются месторождения молибдено-редкометально-вольфрамовой рудной формации, т. е. здесь при формировании рудных тел наблюдалось взаимодействие растворов с мусковитизированными гранитами. Последние могли явиться источником целого ряда элементов, в том числе (хотя бы до некоторой степени) и рудных, которыми они часто значительно обогащены [1].

Эксперименты проводились по схеме (рис. 1), позволяющей в пределах небольшого образца (столбик керна диаметром 85 и высотой 140 *мм*) создать неоднородное температурное поле со значительными градиентами. Запись температур осуществлялась автоматическим многоточечным потенциометром. Перепад температуры между *1* и *6* термопарами во время опыта достигал 500° С. Максимальная температура (до 750°) наблюдалась в области термопары *6*, минимальная (около 200°) в верхней части образца (термопара *1*).

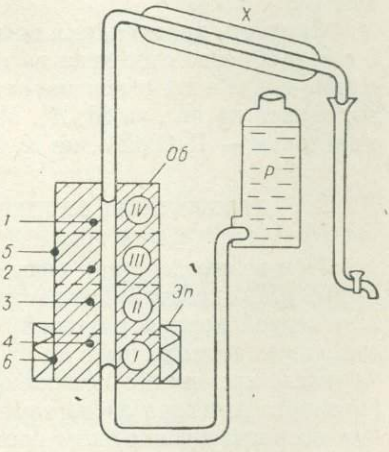


Рис. 1. Схема проведения эксперимента.

Об — образец; Эп — электрическая печь; Р — исходный раствор; Х — холодильник; *1—6* термопары; *I — IV* — анализируемые части образца.

Цилиндрический образец (Об) с оксиальным сквозным каналом и заделанными в него термопарами (*1—6*) помещался в электрическую печь (Эп), охватывающую нижнюю часть образа. Раствор (Р) подавался снизу;

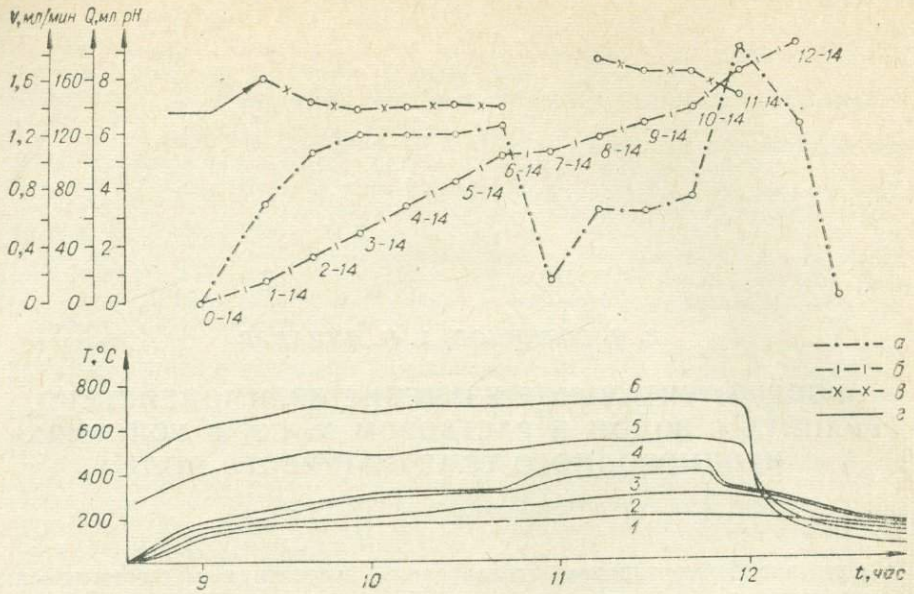


Рис. 2. Тепловые и гидродинамические характеристики опыта в системе гранит—вода.

а — скорость подачи исходного раствора (*V*, *мл/мин*); *б* — суммарный расход раствора (*Q*, *мл*); *в* — график изменения *pH*; *г* — запись температуры в разных точках образца.

из верхней части образца собирался конденсат через водяной холодильник (X).

Скорость пропускания воды и раствора Na_2CO_3 через канал (диаметром 6 *мм*) в образце отражена на графиках (рис. 2 и 3). Отработанный раствор в виде конденсата в течение каждых 15 *мин* собирался в пробирку и анализировался на *pH*, на Si, Al, Mg, Ca, Fe (Н. В. Арнаутов, А. Д. Киреев — квантовак — 15 000В)., на K, Na (пламенная фотометрия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА, СИСТЕМА ГРАНИТ — ВОДА

При взаимодействии воды с гранитом (табл. 1, рис. 2) отмечается повышение *pH* отработанного раствора. Резкий скачок до 8,0 фиксируется уже для первой порции раствора. Затем *pH* раствора снижается, опускаясь в отдельных сериях опыта до *pH* воды (6,8). Во второй половине эксперимента (после временного понижения уровня воды в образце) щелочность отработанного раствора снова заметно увеличивается, снижаясь в конце опыта при возрастании скорости прохождения раствора.

В целом намечается зависимость *pH* отработанного раствора от скорости просачивания воды через образец, т. е. от времени ее взаимодействия с гранитом: с уменьшением скорости *pH* раствора увеличивается, и наоборот. При установившейся скорости прохождения воды в условиях постоянного температурного режима *pH* отработанного раствора во всех сериях эксперимента остается близкой. В случае резкого изменения скорости имеют место и значительные колебания *pH* раствора. Зависимости *pH* отработанного раствора от содержания в нем выщелоченных из породы компонентов и от температурного режима не устанавливается. Это можно объяснить еще и тем, что схемой опыта не было предусмотрено исследование зависимости свойств формирующегося раствора от температурных градиентов. Подобные исследования — дело будущего.

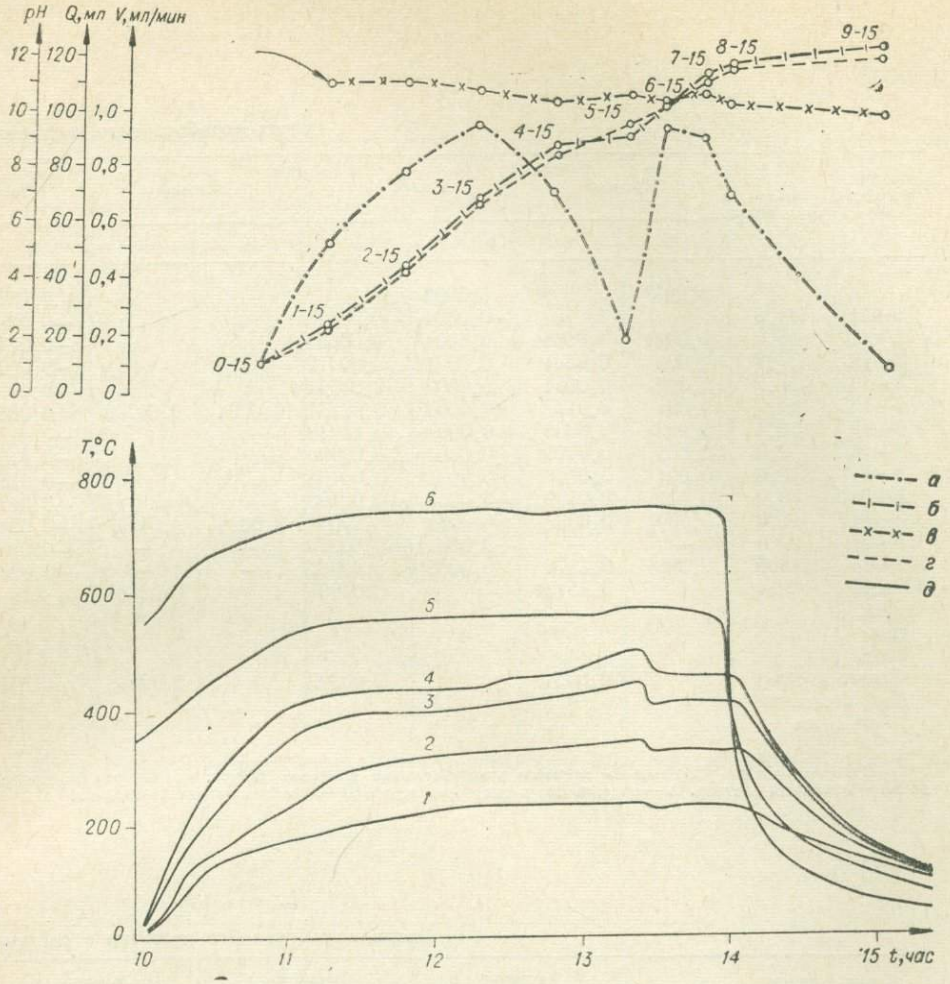


Рис. 3. Тепловые и гидродинамические характеристики опыта в системе гранит—раствор Na_2CO_3.

а — скорость подачи исходного раствора; *б* — суммарный расход, измеренный на входе образца; *в* — график *pH*; *г* — суммарный приход отработанного раствора, измеренного на выходе из образца; *д* — температурные кривые.

СИСТЕМА ГРАНИТ — 0,25 N РАСТВОР Na_2CO_3

При пропускании водного раствора Na_2CO_3 (*pH* = 11,3) отмечается уменьшение его щелочности (табл. 2, рис. 3). Здесь также, хотя и менее отчетливо, чем в эксперименте с водой, намечается зависимость *pH* отработанного раствора от скорости его пропускания через гранит, но зависимость уже прямая: с уменьшением скорости фиксируется и уменьшение *pH* раствора. Минимальные значения *pH*, для которых зафиксированы наиболее медленные скорости прохождения раствора, приходятся на отработанный раствор в сериях второй половины опыта.

В целом при обоих экспериментах отмечается приближение *pH* отработанного раствора к *pH* суспензии породы (8,2). Наибольшее схождение *pH* обычно характерно для второй половины эксперимента, особенно в случае

Таблица 1

Состав отработанного раствора в системе гранит — вода

Серия эксперимента	Объем конденсата	Кремний		Алюминий		Магний		Кальций	Железо		Калий		Натрий		pH
		А	Б	А	Б	А	Б	А	А	Б	А	Б	А	Б	
		0,003*		0,0006*				0,035*	0,0035*						6,8
1—14	14,8			—0,0004	—0,00592			—0,026	—0,0018	—0,02664	0,0006	0,00888	0,011	0,16280	8,0
2—14	15,6	0,0044	0,06864	0,0004	0,00624			—0,024	0,0008	0,01248	0,0002	0,00312	0,0007	0,01092	7,12; 7,1
3—14	17,8	0,003	0,0534	0,0004	0,00712			—0,010	0,0015	0,02670	0,0002	0,00356	0,00076	0,01246	6,8
4—14	17,7	0,002	0,0354	0,0009	0,01593			—0,020	0,0045	0,07965	—	—	0,002	0,03540	6,9
5—14	17,7	0,001	0,0177	0,0003	0,00531	0,0004	0,00708	0,005	—0,0015	—0,02655	0,0001	0,00177	0,0007	0,01239	6,9
6—14	18,4	0,002	0,0368	0,0007	0,01288			—0,017	0,0012	0,02208	0,0003	0,00552	0,0007	0,01288	6,8
7—14	2,0	0,001	0,0020	0,0004	0,00080			—0,015	0,0004	0,00080	0,0002	0,00020	0,0007	0,00140	
8—14	10,8	0,001	0,0108	0,0001	0,00108			—0,015	—0,0005	—0,00540	0,0002	0,00216	0,0007	0,00756	8
9—14	10,0	0,001	0,0100	—0,0001	—0,00100			—0,027	—0,0020	—0,002	—0,0004	0,00400	0,00200	0,02000	8,1
10—14	11,0	0,009	0,099	0,0001	0,00011	0,0016	0,0176	—0,024	—0,0015	—0,0165	0,0003	0,00330	0,002	0,02200	8,1
11—14	27,0	—	—	—0,0001	—0,00270	—	—	—0,026	—0,0018	—0,0486	—	—	—	—	7,2
12—14	19,6	0,006	0,1176	0,0005	0,00980	—	—	—0,029	0,0003	0,00588	—	—	0,0007	0,01372	
Общий вынос (привнос)	182,4		0,45134		0,04965		0,02468		—3,4119	0,00390		0,02251		0,29781	
Вынос (привнос) вещества на 1 *мл*			0,0024		0,00027		0,00013		—0,018	0,00002		0,00018		0,0014	

Примечание. Содержание элемента в отработанном растворе дается за вычетом его содержания в исходном растворе. Минус обозначает привнос элемента из исходного раствора в образец, звездочка — исходный раствор. А — содержание в растворе, *мг/мл*; Б — вынесенное количество, *мг*.

Таблица 2

Состав отработанного раствора в системе гранит—водный раствор Na_2CO_3

Серия эксперимента	V_1, *мл*	Кремний		Алюминий		Магний		Кальций	Железо		Калий		Натрий	pH
		А	Б	А	Б	А	Б	А	А	Б	А	Б	А	
		0,011*		0,0002*		0,010*		0,023*						11,3
1 — 15	12	0,031	0,3720	0,0008	0,0096	—0,0068	—0,0816	0,037	0,444	0,0005	0,006	0,03	0,36	1,025	9,9
2 — 15	20,5	0,025	0,5125	0,001	0,0205	—	—	0,077	1,5785	—	—	0,015	0,3075	1,20	10,2
3 — 15	25,6	0,003	0,0768	—0,0002	—0,00512	—0,0002	—0,00512		—0,0768	—	—	0,02	0,512	0,45	9,6
4 — 15	18,2	0,011	0,2002	0,002	0,0364	0,006	0,1092	0,077	1,4014	0,0017	0,03094	0,00250	0,04550	0,29	9,8
5 — 15	3,2	0,025	0,0800	—0,0002	—0,00064	—0,005—	0,0160	0,037	0,1184	—	—	—	—	1,10	9,4
6 — 15	12,7	0,005	0,0381	—0,0002	—0,00254	—0,0092	—0,11684	— 0,003	—0,0381	—	—	0,005	0,0635	0,475	9,6
7 — 15	12,2	0,014	0,1708	0,0002	0,00244	—0,002	—0,0244	0,032	0,3904	—	—	0,0025	003050	0,46	9,7
8 — 15	5,4	0,009	0,0486	—0,0002	—0,00108	—0,0093	—0,05022	0,009	—0,0486	—	—	0,0025	0,01350	0,39	9,3
9 — 15	4,8	0,015	0,0720	—0,0002	—0,00096	—0,0105	—0,0048	— 0,011	—0,0528	—	—	0,005	0,0240	0,39	9,1
Общий вынос (привнос), *мг*	114,6			1,5710		0,05860			3,7164		0,03694		1,3565		
Вещества на 1 *мл*				0,014		0,0005			0,0324		0,0003				

Примечание. Содержание элемента в отработанном растворе дается за вычетом его содержания в исходном растворе. Минус обозначает привнос элемента из исходного раствора в образец. А — содержание в растворе, *мг/мл*, Б — вынесенное количество, *мг*, V_1 — объем конденсата, * — исходный раствор.

Баланс вещества в пределах отдельных зон

Компоненты	Исходная порода		Зона 1, σ = 2,57			Зона 2, σ =	
	Состав, %	Состав, 100 *см*³, *г*	Состав, %	Состав, 100 *см*³, *г*	Привнос—вынос, *г*	Состав, %	Состав, 100 *см*³, *г*
SiO_2	76,10	197,86	75,00	192,75	—5,11	74,31	192,46
Al_2O_3	15,36	39,94	16,41	42,17	+2,23	15,80	40,92
TiO_2	0,17	0,44	0,13	0,33	—0,11	0,13	0,34
$Fe_2O_3 + FeO$	1,82	4,73	1,57	4,03	—0,70	1,43	3,70
MgO	0,40	1,04	0,34	0,87	—0,17	0,33	0,84
CaO	0,92	2,39	0,87	2,24	—0,15	0,89	2,30
MnO	0,07	0,18	0,06	0,15	—0,03	0,05	0,13
Сумма (вынос — привнос)					—4,04		

Примечание. Баланс вещества рассчитывался для всех зон относительно анализа

замедленного течения раствора. Этим обеспечиваются наиболее оптимальные условия взаимодействия его с породой.

Выщелачивающее воздействие водного раствора Na_2CO_3 более интенсивно по сравнению с водой. Вместе с тем выщелачивание магния зафиксировано только при взаимодействии породы с водой. По результатам экспериментов можно построить два «ряда выщелачиваемости» компонентов: для воды — Si, Na, Al, Mg, Fe (Ca — привнос); для раствора — Na_2CO_3 — Ca, Si, K, Al, Fe (Mg — привнос).

Первая порция воды только выщелачивает калий и натрий. При этом выщелачивается максимальное (по сравнению с другими сериями опыта) количество щелочей. Щелочность воды после взаимодействия с породой значительно увеличивается. В породу переходит 0,3848 *мг* Ca, 0,02664 *мг* Fe и 0,00592 *мг* Al. Значительный привнос этих компонентов отмечен и при пропускании воды в конце опыта (серия 11—14) после резкого спада температуры. Однако в самой последней серии эксперимента (при t около 200°) зафиксировано довольно значительное выщелачивание Si и отчасти Al и Fe. В других сериях опыта выщелачивание Si (кроме серии 10—14) и Al (кроме серии 9—14) более или менее равномерное и колеблется соответственно в пределах 1 — 44 *мг/л* и 0,1—0,9 *мг/л*. Выщелачивание Mg зафиксировано только в двух случаях, выщелачивание же Fe чередуется с его привносом, но суммарно вынос преобладает: за время опыта из породы перешло в раствор 0,0039 *мг* железа. Для кальция только в одном случае (серия 5—14) отмечено выщелачивание из породы, во всех же других был привнос, который в целом значительно преобладал (за время опыта привнесено 3,4119 *мг*).

Наибольшая выщелачиваемость характерна для натрия, калия же выщелачивается значительно меньше. В конце эксперимента прекращается вынос калия и отчасти натрия. В целом выщелачиваемость щелочей (калий+ +натрий) во всех сериях опыта, за исключением первой (1—14) и двух заключительных, после резкого спада температур (11—14 и 12—14) остается более или менее постоянной и колеблется в пределах 0,8—2,4 *мг/л*.

Сокращение количества выщелоченных щелочей в двух последних сериях связано не с падением температур, а с возросшей скоростью течения воды. Особенно значительная скорость зафиксирована в серии 11—14, в которой не было отмечено выщелачивания не только щелочей, но и всех других компонентов. В то же время в первоначальных сериях эксперимента, также характеризующихся пониженными температурами, но меньшими

Таблица 3

образца после экспериментов

2,59	Зона 3, σ = 2,61			Зона 4, σ = 2,66		
Привнос—вынос, *г*	Состав, %	Состав, 100 *см*³, *г*	Привнос—вынос, *г*	Состав, %	Состав, 100 *см*³, *г*	Привнос—вынос, *г*
—5,40	76,92	199,99	+2,13	77,44	205,99	+8,13
+1,02	15,46	40,20	+0,26	14,99	39,87	—0,07
—0,10	0,19	0,49	+0,05	0,18	0,48	+0,04
—1,03	2,19	5,69	+0,96	1,92	5,11	+0,38
—0,19	0,51	1,33	+0,29	0,46	1,22	+0,18
—0,09	0,89	2,31	—0,08	1,00	2,66	+0,27
—0,05	0,09	0,23	+0,05	0,08	0,21	+0,03
—5,66			+3,66			+8,96

исходной (до экспериментов) породы, σ — плотность, *г*/*см*³.

скоростями течения воды, устанавливается выщелачивание большинства компонентов, и притом в заметных количествах.

При воздействии на гранит водного раствора Na_2CO_3 происходит значительное выщелачивание кальция. Но и здесь наряду с сериями, в которых из породы выносится до 77 *мг*/*л* кальция, отмечаются серии с привносом последнего из раствора в гранит.

Однако, рассматривая выщелачиваемость кальция, следует учесть, что раствор Na_2CO_3 пропускался через гранит, в который в процессе предыдущего опыта было привнесено определенное количество Ca. Очевидно, этот кальций, находящийся в наиболее легковыщелачиваемой форме и выносился в первую очередь. Именно этим и можно объяснить отмечающееся частое чередование серий со значительным выщелачиванием кальция, с одной стороны, и серий с его привносом в породу—с другой. Если исключить привнесенный в породу во время первого опыта кальций, то приведенный выше «ряд выщелачиваемости» для водного раствора Na_2CO_3 несколько изменяется и будет таким: Si, K, Ca, Al, Fe (Mg — привнос).

Как видно из табл. 2, при воздействии раствора Na_2CO_3 резко увеличивается количество выщелоченного калия. Только в серии 5—15, характеризующейся максимальными температурами, калий в отработанном растворе не установлен. Отмечено повышенное содержание неперешедшего в породу натрия. Максимальное количество выщелоченного калия характерно для первых трех серий опыта, протекающих при относительно пониженных температурах по сравнению с серией 5—15 (и это несмотря на наиболее высокие скорости течения раствора в этих сериях).

В процессе опыта постоянно фиксируется выщелачивание кремния, особенно значительное на первых этапах. При увеличении скорости течения раствора (в условиях низких температур) интенсивность выщелачивания сокращается. В целом выщелачиваемость кремния под воздействием водного раствора Na_2CO_3 значительно сильнее, чем при действии воды.

Выщелачивание алюминия и железа незначительное, а для магния зафиксирован привнос его из раствора в породу.

Выщелачивание марганца и титана (в пределах чувствительности анализа) не устанавливалось ни при первом, ни при втором экспериментах.

Приведенные выше «ряды выщелачиваемости» составлены без учета количественного соотношения этих элементов в породе. Если же учесть последнее, то данные ряды могут быть представлены в следующем виде:

для H_2O — Na, Mg, K, Si, Al, Fe (Ca — привнос); для водного раствора Na_2CO_3 — Ca, K, Si, Fe, Al (Mg — привнос).

Подобные ряды, отражающие выщелачивающее воздействие раствора на породу определенного состава, могут быть названы «рядами относительной выщелачиваемости».

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В ОБРАЗЦЕ

Значительные изменения в результате экспериментов произошли и в самом образце. Как видно из химических анализов* (табл. 3), в опытном образце произошло перераспределение целого ряда компонентов.

В нижних зонах образца по сравнению с составом исходной породы обнаруживается дефицит всех компонентов (особенно кремнезема), за исключением глинозема, и зоны приобретают более глиноземистый состав. Вынос компонентов находит отражение в уменьшении объемного веса породы в пределах нижних зон. В то же время для верхней зоны отмечен привнос компонентов и максимальный объемный вес. Средний химический состав по всем четырем зонам аналогичен составу исходной породы до эксперимента.

Наибольшие изменения в породе претерпевает кварц, количество которого в нижних зонах сокращается в связи с переносом кремнезема в верхнюю зону. Именно перемещением последнего и обусловлена хорошо макроскопически наблюдаемая зональность. Верхняя, обогащенная кварцем зона имеет форму опрокинутого вниз конуса. При этом если в исходной породе кварц был распределен более или менее равномерно, то в верхней зоне после опыта наблюдается уже гнездообразное его расположение.

В средних зонах образца зафиксирован новообразованный альбит, развивающийся преимущественно по калиевому полевому шпату. Направленность процессов перераспределения вещества внутри образца отчетливо подчеркивают количественные минералогические подсчеты, проведенные для четырех зон образца (табл. 4).

Таблица 4

Минеральный состав (%) зон опытного образца гранита

Зона	Кварц	КПШ	Плагиоклаз	Биотит	Мусковит
4	42,3	19,5	22,7	2,9	13,6
3	40,1	23,4	25,5	2,2	8,8
2	32,5	28,6	27,7	1,0	10,2
1	33,1	33,1	19,5	6,3	10

Из табл. 4 видно, что верхние зоны обогащаются кварцем, мусковитом и отчасти плагиоклазом и обедняются биотитом и калиевым полевым шпатом. Зоны характеризуются повышенным содержанием плагиоклаза за счет альбитизации образца в этих участках. Перенос вещества вверх отчетливо подтверждается также и возрастанием в этом направлении плотности гранита. Так, плотность отдельных зон гранита равна: зона 1 (низ образца) — 2,57; зона 2 — 2,59; зона 3 — 2,61 и зона 4 — 2,66 *г/см*^{3}.

* Аналитик Л. Е. Терскова.

Как видно из приведенных данных, в процессе опытов перемещение компонентов внутри самого образца резко преобладало над выносом их из него.

Произошло также и перемещение вольфрама. Если до эксперимента вольфрам в образце распределялся равномерно и его содержание было 3,8 *г/т**, то после опытов зафиксированы следующие содержания вольфрама: зона 1 — 2,2 *г/т*; зона 2 — 2 *г/т*; зона 3 — 3,2 *г/т*, зона 4 — 5 *г/т*. В сухом остатке фильтрата отработанного раствора было установлено 2 *г/т*.

Учитывая малую продолжительность опыта и ничтожное содержание вольфрама в исходной породе, в более благоприятной обстановке можно ожидать выщелачивание вольфрама в значительном количестве.

Таким образом, в процессе пропускания раствора через гранит происходит как выщелачивание вольфрама из образца, так и перемещение его в самом образце с концентрацией в верхней зоне, где отмечается повышенное содержание кремнезема (т. е. намечается совпадение направленности перемещения кремнезема и вольфрама). В нижней зоне образца резко сократилось количество газово-жидких включений в породообразующих минералах. В то же время в верхних зонах были зафиксированы новообразованные вторичные включения, характеризующиеся, как правило, вытянутой формой.

Таблица 5

Определение теплот растворения опытного образца ΔH исходной породы (1148,6 *кал/г*)

Зона	Навеска породы, *мг*	Показания прибора	Приращение T калориметра, °С	ΔT/1*г*	ΔH, *кал/г*	$\Delta H_{ср}$ *кал/г*	$\Delta H_{ср}$ *кал/см*^{3}
1	80,3	72,5	1,12	13,82	1292,2	1293,6	3324,6
	85,9	77,0	1,19	13,85	1295,0		
2	76,0	66,0	1,02	13,42	1254,0	1222,5	3166,3
	52,6	43,5	0,67	12,73	1190,2		
3	87,2	65,5	1,01	11,58	1072,7	1080,05	2819,1
	66,2	50,0	0,77	11,63	1087,4		
4	69,0	48,0	0,74	10,70	1000,5	1014,5	2698,6
	70,0	50,0	0,77	11,00	1028,5		
Исходная зона	70,0	56,0	0,86	12,29	1148,6	1148,6	
	70,0	56,0	0,86	12,29	1148,6		

Наряду с изменением минерального и химического состава и объемного веса для отдельных зон опытного образца отмечается изменение теплофизических характеристик (в частности, теплот растворения ΔH, табл. 5). При этом для двух нижних зон установлены повышенные (по сравнению с исходным гранитом), а для верхних — пониженные значения теплот растворения. Минимальное значение ΔH характерно для самой верхней зоны, что соответствует ее кремнеземистому составу. Среднее значение теплоты растворения для четырех зон (1152,7 *кал/г*) очень близко ΔH исходной породы.

* Количественный спектральный анализ, аналитик Л. Г. Изюмова.

Таким образом, перераспределение вещества внутри опытного образца гранита сопровождается изменением энергетического состояния отдельных участков образца. В частности, перенос вещества в верхние зоны сопровождается заметным уменьшением теплоты растворения пород этих зон. Можно рассчитать коэффициент пропорциональности между перенесенной массой и приращением теплот растворения. Уменьшение объемного веса гранита снизу вверх на 0,09 *г/см*^{3} вызвало увеличение теплоты растворения его на 626 *кал/см*^{3}. Изменение плотности гранита на 0,01 *г/см*^{3} вызывает обратно пропорциональное изменение теплоты растворения на 68,4 *кал/см*, т. е. 0,01 *г/см*^{3} эквивалентно 68,4 *кал/см*^{3}.

Полученные при эксперименте результаты могут быть сведены к следующему.

1. При взаимодействии воды (*pH* = 6,8) и водного раствора Na_2CO_3 0,25N (*pH* = 11,3) с гранитом наблюдается приближение *pH* отработанного раствора к *pH* суспензии породы (8,2). Наибольшие схождения зафиксированы для серий опытов с замедленным течением раствора.

2. Отработанный раствор обогащается целым рядом элементов породы. Можно наметить два «ряда выщелачиваемости» компонентов: для воды — Si, Na, Al, K, Mg, Fe; для раствора Na_2CO_3 — Si, K, Ca, Al, Fe, что в основном близко к результатам, полученным Н. И. Хитаровым [3]. Выщелачивающее воздействие раствора Na_2CO_3 более интенсивное по сравнению с водой. Особенно это сказывается на таких элементах, как калий и кальций. Максимальное выщелачивание отмечено в пределах 150—250°. Судя по данным Н. И. Хитарова [3], эта оптимальная область выщелачивания в условиях высоких давлений сдвигается в сторону более высоких температур.

3. Преобразования, имевшие место в самом образце, проявились в основном в перемещении компонентов (за исключением глинозема) из нижних зон в верхние. Для верхней зоны характерна максимальная концентрация перемещенного кремнезема и вольфрама. В средних зонах зафиксирован новообразованный альбит, развивающийся преимущественно по микроклину. Это отражается и на минеральном составе в верхних зонах образца (см. табл. 4).

4. Имевшие место преобразования в самом образце и заметное усложнение состава отработанного раствора не только в случае взаимодействия с гранитом водного раствора Na_2CO_3, но и воды свидетельствуют о возможной значительной роли вадозных вод в гидротермальных процессах. Особенно это относится к месторождениям, где эти воды составляют значительную долю гидротерм. Здесь в первую очередь, очевидно, должны быть названы субвулканические месторождения, формирующиеся в зоне мощных тепловых потоков. Именно (по утверждению Н. М. Страхова [2]) воды вулканических гидротерм, особенно в периферийной щелочной зоне, являются в своей главной части образованиями вадозными. Сочетание мощного теплового потока и обилия вадозных вод, наряду с другими факторами, и является, по-видимому, одним из решающих условий развития мощных зон метасоматически измененных пород на месторождениях подобного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сотников В. И., Изюмова Л. Г. О содержании вольфрама в гранитах интрузивных массивов Горного Алтая, характеризующихся различной рудоносностью. «Геохимия», 1965, № 2.
2. Страхов Н. М. Типы литогенезиса и их эволюция в истории Земли. М., «Наука», 1963.
3. Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях «Геохимия», 1957, № 6.

ВОПРОСЫ ФИЗИКИ И ФИЗИКО-ХИМИИ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА

УДК 553.061.13

В. Н. ШАРАПОВ

ПРИРОДА ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В СЛУЧАЕ МОНОАСЦЕНДЕНТНОГО ТИПА ЗОНАЛЬНОСТИ

Моноасцендентная зональность эндогенного оруденения проявляется в последовательном отложении солей из рудоносного раствора при его продвижении по трещинам или порам в породе под влиянием изменения физических или физико-химических факторов состояния рудообразующей системы. Здесь наиболее существенно на характере зонального отложения минералов должно сказываться изменение интенсивных параметров системы, в частности ее температуры. Обсудим особенности формирования температурного поля в период образования некоторых типов зональных месторождений. Большинство исследователей склонно полагать, что необходимый прогрев пород в зоне оруденения в экзоконтакте интрузии происходит за счет остывания предрудного интрузива [7, 10, 28, 37]. При этом обычно рассматривают лишь кондуктивный теплоперенос. Даже анализируя гидротермальные трещинные системы, иногда допускают [16] незначительный подогрев стенок каналов эманациями, а основную роль отводят все-таки кондуктивному теплопереносу.

Подобный подход к проблеме вытекает из того, что внедрившаяся магма, остывая, образует в данном участке земной коры температурную аномалию, параметры которой определяются рядом факторов (начальными температурами магмы и вмещающей среды, их теплофизическими свойствами и т. п.). Поэтому естественно предположить, что существующий градиент температур в ореоле интрузива и определяет зональность отложения солей из гидротермального раствора. В свое время [39] были сделаны некоторые расчеты, довольно хорошо объясняющие эту концепцию. Однако имеется много данных, свидетельствующих о большой роли растворов в прогреве толщ, что, в частности, приводит к образованию высокотемпературных месторождений далеко за пределами контактового прогрева интрузивов [26]. Вопрос о доле участия магматического тепла и тепла горячих растворов в формировании температурного поля в термогидроколонне, в пределах которой формируется месторождение, рассмотрен пока качественно [23]. Что же касается количественного анализа, особенно применительно к зональности месторождений, практически он не решался.

Очевидно, углубление наших представлений о проблеме температурной зональности лежит, с одной стороны, в аналитическом рассмотрении разных моделей теплопереноса, с другой — в сопоставлении полученных

результатов с изученными типами зональности. В силу ряда причин (их мы отметим ниже) невозможно рассмотреть модель процесса, учитывающего многие факторы, влияющие на формирование температурного поля в зоне оруденения. Попытаемся (насколько это возможно в данный момент) охарактеризовать существенные элементы процесса формирования температурного поля в окрестностях интрузива, где преобладает тот или иной тип теплопереноса, и установить некоторые общие тенденции в этом процессе.

ДИНАМИКА ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ТЕЛ ВНЕДРЕНИЯ

Имеющиеся данные о динамике температурного поля магматических тел внедрения относятся к случаю чистой кондукции (имеется лишь единственное решение для влажных вмещающих пород [38]).

Расчет температурного поля при кристаллизации расплавов довольно сложен. Здесь используются главным образом приближенные методы [9, 17, 26], и лишь недавно были разработаны точные методы решения задачи [18]. Для расчета остывания интрузивных тел использовались как те [38], так и другие [29]. Полученные результаты дают общее представление о динамике температурного поля в коре интрузива и за его пределами во все моменты остывания. Из их анализа ясно, что температуры в области первоначального контакта могут достигать $^2/_3$ начального значения температуры магмы ($T_м$ = 1000°С, $T_к$ = 700°С и т. д.). Температура за пределами интрузивного тела всегда ниже температуры контакта, хотя в ближайших его окрестностях стремится к ней. Температура в коре интрузива может приниматься в первом приближении линейно меняющейся от температуры контакта до температуры солидуса магмы. После окончания кристаллизации расплава температура интрузивного тела быстро снижается до $^1/_3$—$^1/_4$ первоначальной температуры магмы, а затем медленно уменьшается до начальной температуры окружающего участка литосферы. Вмещающие интрузив породы прогреваются несколько различно в случае «сухих» или относительно обводненных осадков или пород другого генезиса; когда они обладают низкой пористостью и проницаемостью, даже при высокой их влагонасыщенности, закономерности изменения температуры в экзоконтакте и скорость остывания интрузива практически мало отличаются (рис. 1—2). Высокая пористость и влагонасыщенность пород могут существенно изменить картину. Некоторое представление об этом дает моделирование кристаллизации магматического расплава во влажной среде (остывание отливок во влажных песчаных формах). В результате эксперимента выявлены следующие закономерности взаимодействия вмещающей среды и расплава [27]:

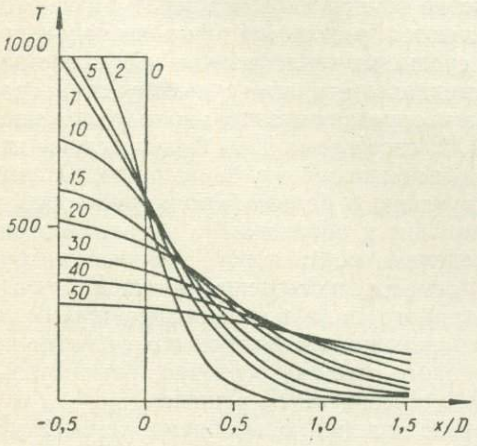


Рис. 1. Температурное поле интрузивного слоя (по Егеру).

а) возникают три температурные зоны — в 100, около 100 и ниже 100°, причем в последнем слу-

чае влага испаряется по продвигающемуся фронту изотермы 100° и перемещается в направлении к холодным зонам, конденсируясь за дальним концом зоны 2, вследствие чего тепло от расплава передается быстрее, чем в так называемом «сухом» случае;

б) в начальные моменты затвердевания расплав кристаллизуется быстрее (рис. 3), однако очень скоро интенсивность теплоотвода приближается к «сухому» случаю;

в) влияние влажности на скорость остывания расплава существенно сказывается в небольших отливках, тогда как для крупных этот фактор не имеет особого значения.

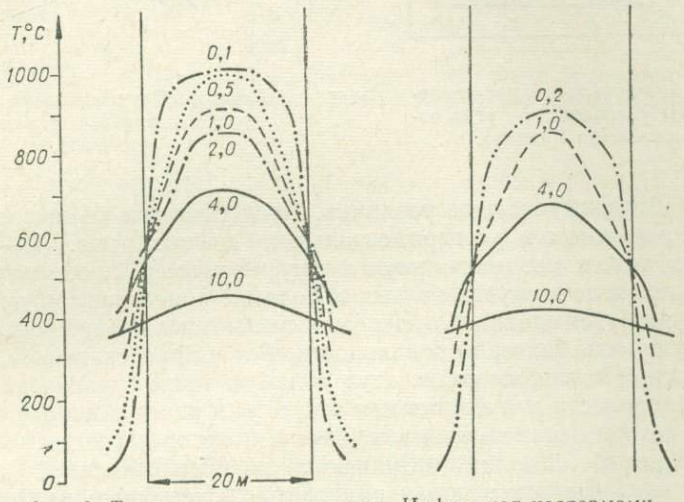


Рис. 2. Температурное поле даек. Цифры над изотермами обозначают количество лет.

При становлении интрузивов наблюдаются подобные же закономерности. Следует отметить, что в этих экспериментах отсутствовал поток влаги в сторону отливки. Поэтому гипотеза [31] о механизме контактового метаморфизма и влияния влажности вмещающих пород на скорость остывания интрузивов требует специальной проверки. Остановимся кратко на вопросе о влиянии формы камеры на характер температурного поля в экзоконтакте. Поскольку теплопоток всегда направлен по нормали к поверхности охлаждения, то напряженность температурного поля у острых и входя-

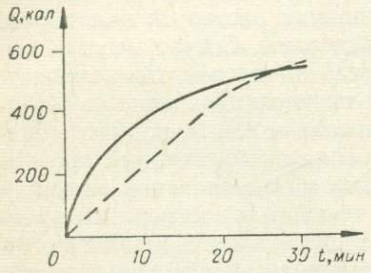


Рис. 3. Теплоотдача с поверхности отливки к сырой (сплошная линия) и сухой формам (пунктирная линия) в зависимости от времени (по Раддлу).

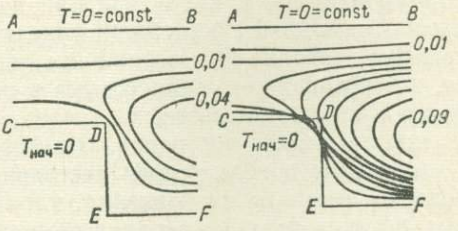


Рис. 4. Температурное поле в окрестностях интрузивов сложной формы (по Егеру).

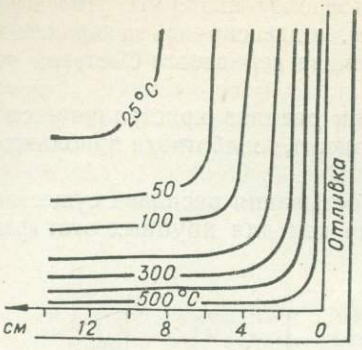


Рис. 5. Распределение температуры у входящего угла отливки (по Раддлу).

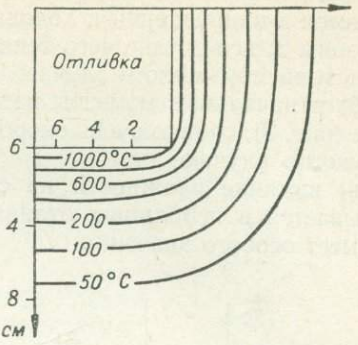
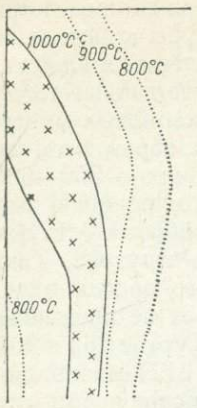


Рис. 6. Распределение температур у прямого угла отливки (по Раддлу).

щих углов интрузивного тела различна. Представление об этом можно получить из расчетных и экспериментальных данных (рис. 4 — 6). Если интрузивное тело имеет правильную форму (например, пластина и т. д.), — температурное поле в случае крутых и пологих контактов при прочих равных условиях будет одинаково. Нередко считают положение контакта предрудного интрузива фактором зональности. Резюмируя сказанное, заметим, что абсолютные величины температур в любой точке экзоконтакта интрузива вне зависимости от наличия или отсутствия влаги в породе сперва достигают некоторого максимального значения, которое всегда меньше температуры контакта, а затем уменьшаются до первоначальной величины. При этом наличие влаги в порах приводит к более быстрому достижению максимума, даже если проницаемость породы равна нулю, так как присутствие влаги в твердом теле всегда увеличивает его эффективную теплопроводность.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ ИНТРУЗИВА ПРИ НАЛИЧИИ ФИЛЬТРАЦИИ МАГМАТОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

Приведенные расчеты температурного поля интрузивов приемлемы лишь в случае кристаллизации почти «сухих» магм. Они мало что могут дать для анализа температурного поля интрузивов, когда в ореоле в какой-то момент становления появляются потоки горячих растворов или паров, формирующихся в интрузиве или за его пределами. Сейчас невозможно рассмотреть даже простейший модельный случай из-за отсутствия данных, которые позволили бы ограничить параметры процесса (давление во флюиде, коэффициент его теплообмена в разных средах и т. п.), поэтому обратимся к анализу известных случаев, где проявился конвективный прогрев вмещающих интрузию пород. В литературе мало материалов, позволяющих с некоторым приближением реставрировать температурное поле интрузивов в моменты их становления, характеризующихся наличием направленных потоков флюидов из тела во вмещающие породы. Рассмотрим отдельные из них, условно разбив на две группы: первая характеризует «магматическую» стадию, когда у начального контакта не наблюдается кристаллизации; вторая — «послемагматическую», когда в интрузиве сформировалась кора.



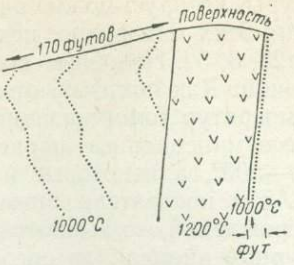


Рис. 8. Распределение температур в окрестностях вулканического жерла (по Спрай и Соломону).

Рис. 7. Температурное поле сиенитовой дайки при формировании магматических скарнов (по Синякову).

«Сквозьмагматические» растворы весьма характерны при формировании так называемых магнезиальных скарнов [7, 10]. Пример этих образований приведен В. И. Синяковым [24]. Используя его данные, мы построили положение некоторых изотерм для времени формирования метаморфического ореола сиенитовой дайки (рис. 7). Более детально этот вопрос рассмотрен в работе В. И. Синякова и А. Н. Дударева, публикуемой в данном сборнике. Другой характерный пример можно найти в работе [42]. На рис. 8 показано положение изотермы 1000°, приблизительно отвечающей точке плавления вмещающих пород. Характерно, что эта изотерма смещается в направлении большей фильтрации флюидов по наслоению. Обращает внимание резкая асимметрия температурного поля в контактах жерла. В этих случаях, в отличие от кондуктивного теплопереноса, характер температурного поля в ореоле интрузии определяется не формой, размерами тела и начальной температурой магмы, а мощностью потока флюидов и их энтальпией. Поэтому нередко в одном интрузивном комплексе в последовательных фазах интрузии может наблюдаться заметное колебание числа Ингерсола [28], т. е. разные соотношения мощности зоны изменения в экзоконтакте к параметрам интрузивных тел.

Роль «сквозьмагматических» растворов в формировании температурного поля интрузивов проявляется довольно ясно, но подобная же роль магматогенных растворов в более поздние этапы формирования интрузивов не столь наглядна. Поэтому в литературе (как мы уже отмечали), существует мнение, будто послемагматические растворы, формирующие рудные месторождения, отлагают рудные и нерудные компоненты в соответствии с тем температурным полем, которое наведено интрузивом к моменту их появления в той или иной точке его ореола (т. е. растворы пассивны в смысле их воздействия на этом поле). Однако более детальное изучение зоны метасоматического изменения пород в ореоле интрузива приводит к выводу, что здесь породы должны были подогреваться фильтрующимися растворами. Дополнительный прогрев растворами участков закристаллизованной коры интрузива довольно ясно проявляется в области контакта в раннепослемагматическую стадию, когда растворы, отдаваемые магмой при ее кристаллизации, поднимаются вверх, производя автометаморфические изменения. Этот процесс особенно характерен для гранитоидных интрузий. Учитывая данные, приведенные в первом разделе и материалы по определению температуры кристаллизации магм [2, 15, 25], можно показать, что нередко температуры формирования метасоматических и гидротермальных минералов, определяемые по газово-жидким включениям в них, значитель-

но выше температуры, которую можно ожидать в коре и за ее пределами в момент образования этих минералов, исходя из температуры кристаллизации магмы [2, 15, 25, 3, 5]. Подобные соотношения характерны и для скарновых месторождений. Как показывают экспериментальные данные [8, 19] и определения температур гомогенизации включений в скарновых минералах [14], основные минеральные парагенезисы скарнов образуются при температурах 400—500°, а некоторые и при более высоких — 550—600°. Если рассмотреть эти показатели применительно к формированию ряда конкретных месторождений, то выявится, что многие скарновые тела фиксируют температурные аномалии в ореоле предрудного интрузива. Такие тела нередко формируются за пределами метаморфического ореола интрузий, т. е. в этих случаях предварительный прогрев пород не превышает, по крайней мере, 200°. Такие месторождения известны в Тургае [6] и Кондоме. Наконец, образование скарнов в трубках взрыва [12] может быть связано только с подогревом пород растворами, как это в свое время отмечал В. С. Соболев [26]. Подобных примеров много. Укажем хотя бы на яркие и хорошо изученные случаи термоаномалий областей активного вулканизма [1, 22, 32, 38], образующихся под воздействием фильтрующихся через породы горячих растворов и паров. В любые моменты формирования интрузива появление в его ореоле потоков горячих растворов приводит к существенной перестройке температурного поля в участке их фильтрации и его окрестностях. Образование этого поля целиком определяется динамическими и теплофизическими характеристиками потока, а также физическими свойствами пород, в которых он фильтруется. Анализ формирования температурного поля заслуживает специальных исследований. Сейчас невозможно его решить из-за отсутствия необходимой информации об изменении динамических параметров систем и физических характеристик: в частности, не известен объемный коэффициент теплоотдачи воды в изучаемых средах и т. д. Можно назвать лишь общие тенденции, проявляющиеся в зоне рудоотложения при формировании температурного поля потока растворов. Более подробно остановимся на теплообмене раствора в трещине с боковыми породами.

МОНОАСЦЕНДЕНТНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ ИНТРУЗИВА

Если рудоносные растворы, фильтрующиеся в ореоле интрузии, способны создавать температурные аномалии, искажающие температурное поле интрузива, то зональность оруденения будет следствием существования этой аномалии и ее соотношения с «основным» температурным полем предрудного интрузива. Взаимоотношения здесь сложные и, как уже указывалось, зависят от динамических характеристик потока и энтальпии флюидов, температуры пород, а также градиента температурного поля интрузива к моменту появления потока в рассматриваемом участке. Динамика температурного поля будет также зависеть от физических (проницаемость) и теплофизических (теплоемкость и т. д.) свойств пород, а характер зональности — еще и от других факторов, которые нами здесь не рассматриваются.

При всей сложности процесса можно выделить два предельных случая. Первый уподобим следующей модели: трещина неизменной мощности проходит через изотропную твердую среду нулевой проницаемости. Вдоль ее поверхности имеется некоторое распределение температур, характеризующееся наличием или отсутствием grad T. В трещину поступает раствор с

заданными динамическими характеристиками, причем $T_р > T_п$. Теплоотдача раствора будет зависеть главным образом от его скорости, ширины трещины, теплопроводности и т. д. Поэтому при одном и том же grad T в ореоле интрузива зональность может проявиться (быстрое остывание раствора), а в других нет. Покажем это на примере отмеченной выше модели. Пусть имеется трещина нулевой проницаемости, разгружающая гидротермы в породах вблизи поверхности. Рассмотрим ряд случаев: трещина вертикальная, длиной 200 и 1000 *м*, шириной 0,1, 0,5 и 1 *м* соответственно. В трещине наблюдается установившийся поток воды с температурой на входе 450° и давлением 300 *атм*, на выходе — 100° (обычная температура термальных вод). Рассмотрим температуру потока при скоростях 3,6 *м/час* и 360 *м/час*, т. е. мы можем получить представление о зависимости остывания потока от режима течения и эквивалентного диаметра канала — учетверенной площади сечения, отнесенной к смоченному периметру. Характеристики воды (вязкость, плотность, теплопроводность и т. д.) заимствованы из литературы [4, 27, 31]. Для вынужденной конвекции в теории теплопроводности даны следующие соотношения, позволяющие определить температуру в любой точке потока [20]:

$$\Delta T'' = \Delta T' e - \frac{\alpha F}{W}.$$

Здесь и ниже $\Delta T''$ — разность температур стенки и потока в рассматриваемой точке; $\Delta T'$ — первоначальная разность температур на входе в канал между жидкостью и стенкой; α — коэффициент теплоотдачи жидкости; F — поверхность теплоотдачи, W — тепловой эквивалент (часовой расход жидкости, умноженный на ее теплоемкость); ν — вязкость воды; λ — теплопроводность воды; w — скорость потока; β — коэффициент объемного расширения воды; g — сила тяжести; a — температуропроводность воды.

Коэффициент теплоотдачи для ламинарного течения определяется по уравнению

$$\alpha = \frac{0{,}017\,\lambda}{d_{эк}} \left(\frac{w d_{эк}}{\nu}\right)^{0{,}3} \left(\frac{\nu}{a}\right)^{0{,}4} \left(\frac{\Delta T'' \beta g d^3}{\nu^2}\right)^{0{,}1},$$

а для турбулентного по

$$\alpha = \frac{0{,}023\,\lambda}{d_{эк}} \left(\frac{\nu}{a}\right)^{0{,}3} \left(\frac{w d_{эк}}{\nu}\right)^{0{,}8}.$$

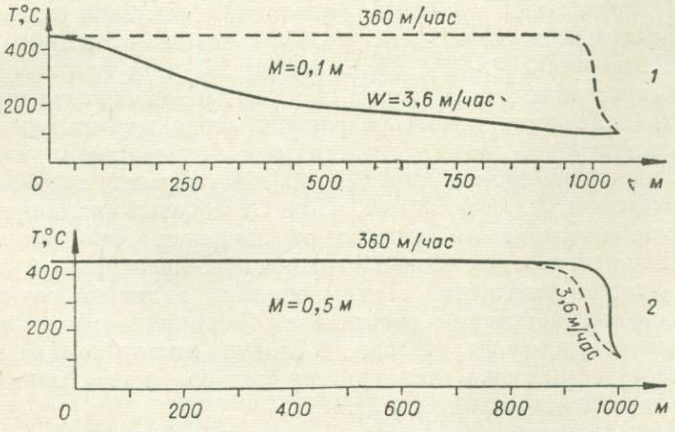


Рис. 9. Распределение температуры по потоку в трещине.
Мощность трещины: *1* — 0,1 *м*; *2* — 0,5 *м*.

При этом первый режим течения характерен для потока, когда $\frac{wd_{эк}}{\nu} <$ < 2300, а второй — при $R_e > 1. \cdot 10^4$. На рис. 9 показаны распределения температуры по потоку в зависимости от режима течения и ширины трещины. Величина теплоотдачи при течении в трещине ясно видна из приведенных выше уравнений. Полученные нами соотношения справедливы для случая отсутствия фазовых превращений (кипение или конденсация). Нами рассмотрен нормальный градиент температуры вдоль трещины к началу течения потока. Установленные закономерности справедливы для больших градиентов с той лишь разницей, что в последнем случае будет наблюдаться меньшее остывание раствора на том же отрезке пути. Необходимо сделать в связи с этим несколько замечаний по работам, в которых рассчитывались температуры потоков растворов в трещине [33, 35]. П. Лаффит и С. П. Кларк по существу рассматривали не конвективный перенос тепла, а задачи кондуктивной теплопроводности. Не удивительно, что их решения трудно сопоставить, а геологические приложения полученных результатов противоположны по смыслу, хотя физически модели одинаковы. Сомнителен и другой прием [21]. Его авторы считают, что отложение веществ в жиле можно представить в виде модели, подобно той, что рассматривается при кристаллизации жильных интрузий (мгновенное внедрение раствора в трещину и затем остывание его совместно с боковыми породами). Не ясно, почему этот раствор может иметь концентрацию, обеспечивающую заполнение трещины кварцем, а также почему на месторождении, которое моделируют авторы, наблюдается вертикальная и горизонтальная зональность. Гидротермальные системы нельзя характеризовать моделями кондуктивной теплопроводности. Сделанные замечания имеют целью обратить внимание на то, что и в случае жильных месторождений, где конвективный теплоперенос в породах, по-видимому, минимален в сравнении с растворами, фильтрующимися через пористые массы пород, в случае метасоматоза характер теплообмена раствора и боковых пород зависит главным образом от динамики потока. Величина grad T боковых пород будет регулировать его следующим образом: чем меньше значения grad T и больше $\Delta T = T_р - T_п$, тем скорее остывает раствор, тогда как больший grad T боковых пород и меньшие значения ΔT при той же скорости потока приведут к меньшему остыванию раствора на том же отрезке пути. Поэтому в первом случае можно ожидать более резко выраженной зональности, чем во втором, хотя grad T, согласно концепции Эммонса, должен указывать на обратные соотношения.

Другой предельный случай — фильтрация раствора через изотропную в отношении всех свойств среду, в которой может быть или отсутствовать grad T, причем $T_р > T_п$. Здесь породы на всем фронте фильтрации равномерно прогреваются раствором, и в них, в зависимости от динамики потока, устанавливается некоторое распределение температур. Примером реальных систем такого рода являются зоны фильтрации термальных вод в областях активного вулканизма [22, 40]. Метасоматическая зональность характеризуется Ф. А. Летниковым [13]. Он обратил внимание на то, что интенсивность метасоматоза зависит от напряженности температурного поля в зоне изменения. Чем больше градиент температур, тем интенсивнее протекает реакция замещения. Таким образом, в данном случае зональность есть отражение напряженности поля, формируемого самими потоками гидротерм по фронту фильтрации. В отличие от потока в трещине, температура породы будет равна температуре раствора в рассматриваемом сечении фильтрующейся колонны [32].

Температурное поле интрузии здесь также действует как регулирующий фактор. Как при отложении минерального вещества в жиле, так и в

колонке метасоматических зон динамика температурного поля будет значительно сложней тех предельных случаев, которые отмечены выше. Известно, что процессы минералоотложения сопровождаются не только изменением физических параметров в зоне минералообразования, но и наличием стоков и источников тепла (эндо- или экзотермичность реакции). Учет этих факторов в аналитических решениях чрезвычайно труден. Сейчас их невозможно учесть также и из-за отсутствия каких-либо экспериментальных данных о распределении тепловых эффектов подобных реакций в спектре температур.

В заключение отметим, что природа моноасцендентной зональности, конечно, не определяется только температурой в зоне рудоотложения. В некоторых случаях, как справедливо указывал на это П. Лаффит [37], большую роль может играть изменение давления в пределах гидротермальной колонны, а также, возможно, и некоторые экстенсивные параметры системы. Если в тридцатых годах было много сделано для выяснения температурных условий рудоотложения, то в последние десятилетия больше исследовалась физико-химия процесса. Хотя сейчас имеются обширные материалы по определению температур отложения минералов, аналитическое изучение процесса рудоотложения явно отстает от исследования его физико-химии.

Поэтому данное сообщение имеет целью обратить внимание исследователей рудных месторождений на физику процесса теплообмена в системе гидротермальный раствор — порода. Эта сторона процесса позволит раскрыть существенно новые возможности в углублении знаний о зональном рудоотложении и формировании эндогенных рудных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверьев В. В. О соотношении между гидротермальной и магматической деятельностью. Материалы к II Всес. вулканолог. совещ. Петропавловск-Камчатский 1964.
2. Базаров Л. Ш. Применение минерало-термометрических методов для определения температуры становления гранитных интрузивов. Тез. докл. II Всес. совещ. по геотермобарометрии. Новосибирск, 1965.
3. Берзина А. П., Сотников В. И. Некоторые данные о температурах и давлениях при образовании Сорского месторождения. Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 1.
4. Вукалович М. П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М. — Берлин, ГИТТМЛ, 1958.
5. Говоров И. Н., Филиппова Т. Г. Химизм минералообразующих растворов редкометальных месторождений, связанных с гранитами. Тез. докл. II Всес.совещ. по геотермобарометрии. Новосибирск, 1965.
6. Дымкин А. М. Контактово-метасоматические месторождения железа главной рудной полосы Тургая. М., 1963.
7. Жариков В. А., Омельяненко Б. И. Некоторые проблемы изучения вмещающих пород для металлогенических исследований. В кн. «Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов». М., 1965.
8. Калинин Д. В. О нижних температурных границах образования тремолита, диопсида и волластонита в гидротермальных условиях (экспериментальные данные). «Геол. и геофиз.», 1967, № 1.
9. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М., ИЛ, 1965.
10. Коржинский Д. С. Очерк. Метасоматические процессы. В кн. «Основные пробл. в учении о рудных месторожд.», М., 1953.
11. Константинов Р. М. Изучение рудных месторождений различных рудных формаций при крупномасштабных металлогенических исследованиях. В кн. «Изучение закономерностей размещения. М., «Недра», 1965.
12. Кузнецов Г. Ф. и др. Ангаро-Илимские железорудные месторождения гранповой формации южной части Сибирской платформы. М., 1960.

13. Летников Ф. А. Некоторые вопросы термодинамики протекания магматических процессов. Материалы к II Всес. вулканолог. конф. Петропавловск-Камчатский, 1964.
14. Лесняк В. Ф. О некоторых особенностях формирования скарново-рудных комплексов. Минералог. сб. Львов. геол. об-ва, 1961, № 15.
15. Ловеринг Т. С. Температура внутри и вблизи интрузий. Сб. «Пробл. рудных месторожд.» М., ИЛ, 1958.
16. Ловеринг Т. С. Сульфидные руды, образовавшиеся из растворов, недосыщенных сульфидами. В кн. «Физико-химические пробл. формирования пород и руд». М., 1961.
17. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., ГИТТЛ, 1952.
18. Меламед В. Г. О решении задачи Стефана сведением к системе обыкновенных дифференциальных уравнений. Докл. АН СССР, 1957, т. 116, № 4.
19. Милль Б. В., Калинин Д. В. О нижней температурной границе образования гранатов в скарновом процессе (экспериментальные данные). Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 3.
20. Михеев М. А. Основы теплопередачи. Госэнергоиздат, 1956.
21. Пампура В. Д., Кочергин В. Н. Одномерная модель температурного поля при внедрении и остывании гидротерм в пределах жильных каналов. В кн. «Вопр. геохимии горных пород и рудных месторожд. в Сибири». М., 1965.
22. Паужетские горячие воды на Камчатке. М., 1965.
23. Поспелов Г. Л. Геологические предпосылки к физике рудоконтролирующих флюидопроводников. «Геол. и геофиз.», 1963, № 3—4.
24. Синяков В. И. Особенности формирования магнезиально-скарновых месторождений Горной Шории. Новосибирск, 1966.
25. Соболев В. С. и др. Высокотемпературные включения в минералах пегматитов и гранитов. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 2.
26. Соболев В. С. Петрология траппов Сибирской платформы. Тр. Аркт. ин-та, 1936, т. 43.
27. Раддл Р. У. Затвердевание отливок. М., Машгиз., 1960.
28. Тимрот Д. Л. Теплопроводность, вязкость и термодинамические свойства пара высоких параметров. В кн. «Свойства водяного пара» М. — Л., ГЭИ, 1950.
29. Шарапов В. Н., Меламед В. Г. О применении задачи Стефана к некоторым вопросам кристаллизации магмы и контактового метаморфизма. «Геол. и геофиз.», 1966, № 6.
30. Шахов Ф. Н. К теории контактовых месторождений. Томск, 1947.
31. Шипулин Ф. К. К теории процессов контактового метаморфизма. «Геол. рудных месторожд.», 1960, № 3.
32. Чекалюк Э. Б. Термодинамика нефтяного пласта. М., 1965.
33. Эккерт Э. Г., Дрейк Р. М. Теория тепло- и массопереноса. М — Л., 1961.
34. Banwell E. J. Thermal energy from the Eaths crust. New Zealand Jour. — Geol. and Geoph., 1964, vol. 6, № 1.
35. Clark S. P. Thermal calculation pertaining to ore deposition. Ann. Report Director, Geoph. Lab., Carn. Inst. 1958—1959.
36. Hory F. On the role of water in heat transfer froma a cooling magma. Gen. Educ. unif. Tokyo, 1964, т. 14, № 1.
37. Laffitte P. Regime themique an vosisinage d'un filon hydrothermal. Comptes rendus des seances de L' Ac. des Sei., 1958, t. 246.
38. Jaeger J. C. The temperature in the neighaurkood of a cooling intrusive sheet. Amer Jour. Sei., 1957, vol. 255.
39. Jones R. H. B. Relation of temperatures to ore deposition. Ecen. Geol., 1934, vol. 29, № 8.
40. The temperatures of hot springs and sources of theair heat and water supply. Jour. Geol., 1924, № 3—4, 5—6.
41. Schneiderhöhn H. Time-temperature cuwes in relation to mineral associations in cooling intrusions. Econ. Geol., 1934, vol. 29.
42. Shpy A. H., Solomon M. Collumnar buchites ot Apsley, Tasmania. The Quarterly jour. Geol. Soc. London, 1964, № 480, vol. 120, part 4.

УДК 553.31

В. Н. ШАРАПОВ, С. С. ЛАПИН, А. И. ВАСИЛЬЕВА, Э. С. ГУЛЕЦКАЯ

ЗОНАЛЬНОСТЬ И ФОРМЫ ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЯ В ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ КОНДОМСКОГО РАЙОНА ГОРНОЙ ШОРИИ

Теоретический анализ зональности рудных полей — важный вопрос в генезисе рудных месторождений. Однако определение зональности во многом зависит от подхода или методов ее выявления. Интересным в этом отношении является Кондомский железорудный район. Сведения о его зональности имеются во многих литературных источниках [1, 3, 11, 13, 21, 28].

Для подхода авторов этих работ к изучению зональности месторождений характерны поиски линейной корреляции между целым набором свойств железооруденения.

Н. А. Батовым [1] было замечено, что с севера на юг вдоль Шерегешевского и Кочуринского месторождений наблюдается смена высокотемпературных минеральных парагенезисов околорудных пород более низкотемпературными. Кроме того, в соответствии с ними как будто бы менялась морфология рудных тел от штоковидных на Шерегеше до пластиновидных на Кочуре, а также уменьшалась «пестрота» содержания отдельных элементов в скарнах. Рудоносной, по мнению Н. А. Батова, была гранитная интрузия г. Мустаг. Поскольку с севера на юг уровень выходов гранитных тел погружается, Н. А. Батов сделал заключение о наличии здесь типичной зональности в соответствии со схемой Эммонса. Позднее было установлено, что рудоносной оказалась другая интрузия [27]. Однако все последующие построения зонального ряда велись по этой же схеме и, по существу, были направлены на выявление других свойств оруденения, которые соответствовали бы предложенной Н. А. Батовым схеме без учета влияния среды на процессы метасоматоза, стадийности процесса и т. д.

Так, В. А. Вахрушев [3] повторил отмеченные Н. А. Батовым признаки и нашел новые, такие, как изменение содержания элементов примесей в магнетите, понижение интенсивности замещения алюмосиликатных пород скарновыми минералами и магнетитом. И. В. Дербиков [11, 12] к указанным выше признакам зональности добавил изменение содержания железа в рудах месторождений и литофильных элементов в рудах. В. И. Синяков [28] обнаружил изменение микротвердости магнетитов, а А. Н. Дударев [13]—некоторых физических свойств пород и руд. По мере разведки, а затем и эксплуатации месторождений накопились материалы, позволившие убедиться в том, что здесь не наблюдается зональности в той форме, которая представлялась Н. А. Батову и другим исследователям. В связи

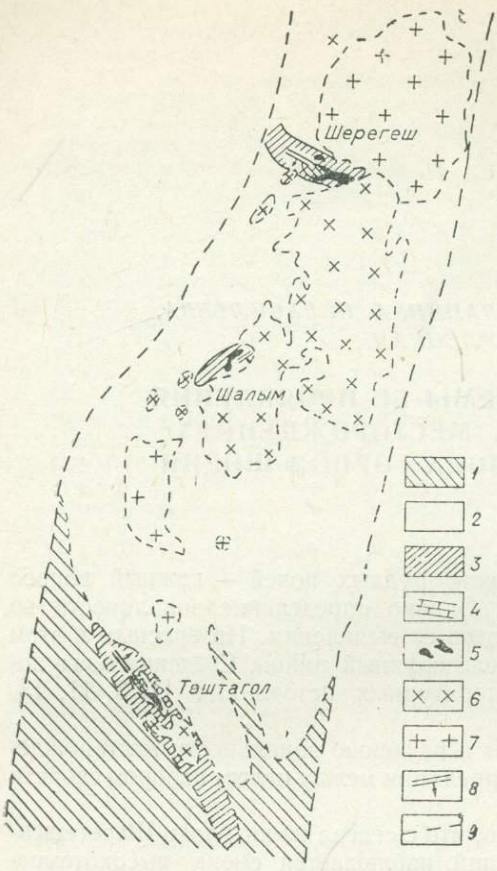


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Кондомского района.

1 — отложения кондомской свиты (Cm_1); *2* — отложения мундыбашской свиты (Cm_2); *3* — рудные поля месторождений; *4* — карбонатные породы; *5* — рудные тела; *6* — сиениты; *7* — граниты; *8* — элементы залегания; *9* — разломы.

с этим нами проведено специальное исследование, которое показало, что одни признаки зональности не являются таковыми на самом деле, а другие (при статистическом изучении) оказались «ложными». Рассмотрим имеющиеся сейчас материалы по геологии района и отдельных месторождений.

Кондомский железорудный район [27] представлен своеобразным тектоническим клином кембрийских пород среди отложений низов *Cm* и синия (?), вытянутым с севера на юг, ограниченным с боков крутыми разломами. Он состоит (рис. 1) из чередующихся синклинальных и антиклинальных складок, вытянутых в близком к меридиальному направлении. Для района характерна линейность пликативных структур. Основной тектонической структурой, контролирующей размещение и морфологию интрузивных тел и месторождений, является сетчато-трещинная зона, протягивающаяся под острым углом к простиранию Ташелгино-Кондомского глубинного разлома. В. И. Каминской (1961) в этом районе намечено наличие четырех геотектонических этажей. Железорудные месторождения локализованы в пределах двух более древних — нижнекембрийском и среднекембрийском. Для первого характерны крутые напряженные складки и более интенсивная, чем в более молодых отложениях, трещиноватость, региональный метаморфизм относится к фации зеленых сланцев. Во втором этаже отмечается менее напряженная складчатость, осадки регионально более слабометаморфизованы. Характерно, что в пределах этих этажей меняется морфология предрудных сиенитовых интрузивов. В нижнекембрийском — это дайковидные или акмолитообразные тела мощностью от нескольких десятков до 500 *м*, тогда как в среднекембрийском сиениты проявляются в форме штоков (Шерегешевский 2×4 *км*, Шалымский $2{,}5 \times 5$ *км*). Отметим, что общий стратиграфический уровень становления интрузивов погружается с севера на юг.

В районе имеются два рудных поля: Таштагольско-Кочуринское, расположенное в отложениях нижнего кембрия, и Шерегешевско-Шалымское, расположенное в среднекембрийском структурном этаже (см. рис. 1) и представленном отложениями мундыбашевской свиты. Укажем на различия в литологии вмещающих пород на отдельных месторождениях района.

Шерегешевское месторождение залегает на контакте сиенитового штока, прорывающего верхнюю часть разреза мундыбашевской свиты (Cm_2),

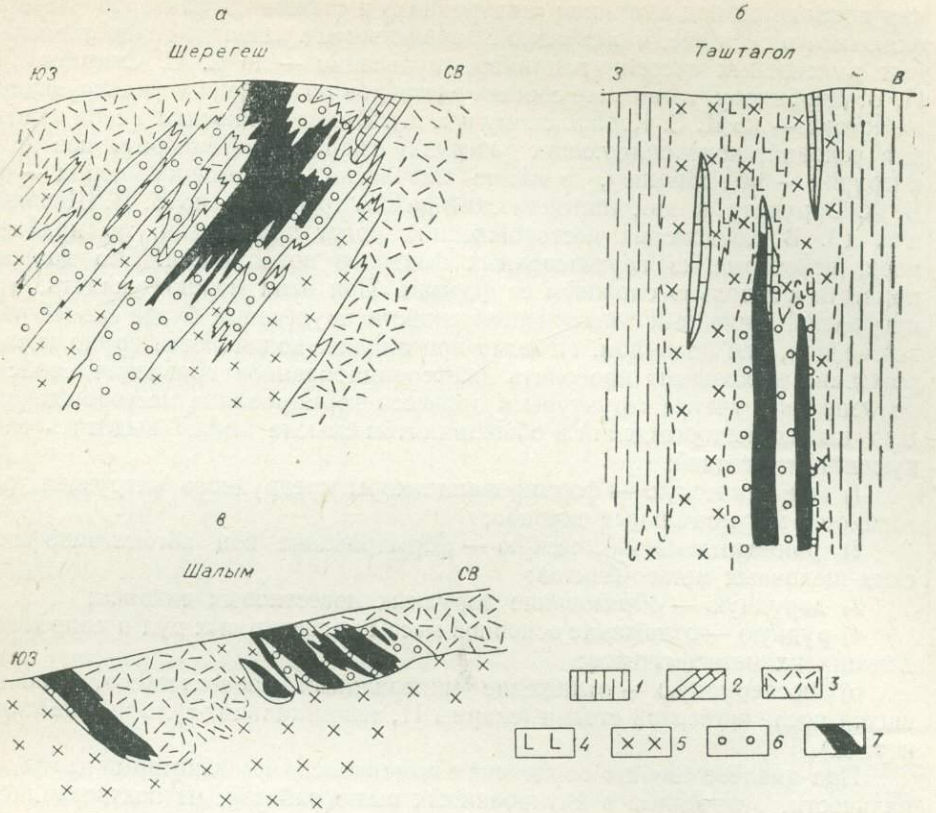


Рис. 2. Схематические геологические разрезы через месторождения Шерегеш, Шалым, Таштагол.

1 — сланцы; *2* — карбонатные породы; *3* — алюмосиликатные породы мундыбашской свиты; *4* — порфириты; *5* — сиениты; *6* — скарны; *7* — магнетитовые руды.

представленную мощной толщей известняков, магнезиальных известняков и доломитов, перемежающихся со слоистыми песчано-алевритовыми породами, туфопесчаниками и т. п. Эти отложения прорваны досиенитовыми субэффузивными порфиритами, относящимися, видимо, к бюйскому комплексу [23]. Схематический разрез через месторождения приведен на рис. 2, *а*. Шалымский шток прорывает нижнюю часть разреза мундыбашевской свиты, которая представлена главным образом кератофирами и их туфами, песчано-сланцевыми породами с небольшой примесью карбонатных пород. Структура месторождения показана на рис. 2, *в*. Таштагольское месторождение располагается среди гребней акмолита, прорывающего отложения кондомской свиты (Cm_1, рис. 2, *б*). Отложения этой свиты в районе месторождения состоят из хлорит-серицитовых сланцев, рассланцованных туфов и туфопесчаников с горизонтами слоистых мраморизованных известняков. Рудные тела на месторождениях образуются по карбонатным породам, скарнам и скарнированным алюмосиликатным породам. Дорудные интрузивы и ассоциирующие с ними месторождения образуют линейно вытянутую цепочку вдоль главной тектонической рудоконтролирующей структуры района (см. рис. 1). Как уже отмечалось, свойства оруденения меняются закономерно в направлении с севера на юг (от Шерегешевского месторождения к Кочуринскому). Установлено, что зональность оруденe-

ния появляется под влиянием «внутренних» и «внешних» факторов. Первые включают в себя все, что связано с зарождением и развитием гидротермальных рудоносных систем (например, пульсации — по С. С. Смирнову и И. В. Дербикову, изменение состава растворов по времени в фильтрующемся потоке — по Д. С. Коржинскому и т. д.). Вторые включают в себя вариации условий, контролирующих разгрузку гидротерм (температурное поле интрузии — по Эммонсу, влияние литологии вмещающих пород — по В. А. Обручеву и др., тектонический режим трещин — по В. В. Щербине и т. п.). В Кондомских месторождениях могут проявиться, по крайней мере, некоторые из перечисленных факторов зональности. Это должно привести к довольно сложным ее формам. При этом можно ожидать, что проявление линейных зависимостей свойств оруденения будет скорее исключением, чем правилом. Поэтому при анализе зональности групп месторождений необходимо проводить дифференцированное сравнение свойств оруденения с учетом структуры и процесса формирования месторождений. Для наших месторождений в общепринятом смысле можно выделить следующий ряд стадий:

1) магматическую — формирование коры предрудного интрузива, роговиков и магнезиальных скарнов;

2) раннепослемагматическую — формирование зон автометаморфических щелочных метасоматитов;

3) дорудную — образование дорудных известковых скарнов;

4) рудную — отложение основной массы магнетитовых руд и сопровождающих их метасоматитов;

5) послерудную — отложение минеральных парагенезисов, появившихся после четвертой стадии (скарны II, кварц-кальцит-сульфидные жилы и т. д.).

При анализе свойств оруденения выяснилось, что некоторые черты зональности, отмеченные в цитированных выше работах, не подтвердились. Детальными структурно-геологическими исследованиями установлено, что морфология рудных тел определяется дорудной трещинной тектоникой и литологией замещаемых пород и не имеет никакого отношения к зональности. Часто можно видеть, как на одном месторождении, в зависимости от сочетания этих факторов, встречаются рудные тела разных форм. Кроме того, при разведке глубоких горизонтов и эксплуатации выяснилось, что для Шерегешевского месторождения характерны линзообразные, а не штоковидные тела, которые рисовались в первые годы разведки верхних горизонтов.

Содержание и распределение железа в рудных телах и месторождениях определяются в основном литологическими особенностями замещаемых пород [31] и с зональностью не связаны. По крайней мере, на трех месторождениях (см. рис. 2) из четырех рудные тела располагаются у контактов или среди гребней сиенитовых интрузивов. В районе не наблюдается увеличения расстояния между контактами пород рудоносной интрузии и рудными телами при движении с севера на юг, как это утверждалось некоторыми исследователями.

Распределение литофильных элементов в рудах за недостаточностью данных нами не рассматривается [32].

Другие признаки зональности проанализируем в соответствии с намеченной выше стадийностью формирования месторождений. Метаморфические изменения в экзоконтакте сиенитовых тел разных субфаций не одинаковы. В контактовых частях даек и акмолита южной части месторождений Таштагол и Кочура метаморфические изменения вмещающих пород не отмечаются. Около штоков в северной части района, наоборот, развита мощная зона контактовых изменений амфиболитовой фации. Минеральные па-

Таблица 1

Минеральные ассоциации магнезиальных скарнов и кальцифиров Шерегешевского месторождения

Минерал	*Ng*	*Nm*	*Np*	2*v*	*cNg*	Парагенезис
Шпинель		1,755 1,760				
Пироксен*	1,700 1,709	—	1,675 1,688	+52—58	35—40	Шпинель + пироксен
Форстерит**	1,703	1,683	1,668	—	—	Шпинель+форстерит + +тремолит
Клиногумит	1,690		1,683	+65	10	
Флогопит	1,567	—	1,539			
Амфибол	1,662	—	1,645		28	

* Сильная дисперсия осей, иногда слабая зеленоватая окраска.
** Характеристика дана по материалам В. А. Вахрушева.

рагенезисы метаморфических пород в пределах Шалымского и Шерегешевского месторождений несколько различны. Это связано, вероятно, с тем, что предрудные интрузивы здесь располагаются в разных частях разреза мундыбашевской свиты, о чем говорилось выше. На Шалымском месторождении туфы и кератофиры интенсивно биотитизированы, а песчано-сланцевые породы превращены в биотит-амфиболовые роговики. На Шерегешевском месторождении порфириты обычно превращены в биотит-амфибол-плагиоклазовые роговики или затронуты процессами ороговикования. Песчаники и подобные им породы также превращены в амфибол-биотитовые, иногда с примесью кварца, роговики. Карбонатные породы переработаны в различные кальцифиры и мраморы. Встречаются клиногумит-кальцитовые, шпинель-пироксен-кальцитовые кальцифиры, кварц-пироксен-кальцитовые и реже чистые кальцитовые мраморы. В табл. 1 приведена оптическая характеристика минералов этих пород. Кроме кальцифиров, широко распространены магнезиальные скарны. Нами здесь они выделяются впервые. Некоторые особенности последних были указаны Л. И. Шабыниным, который ознакомился с нашей коллекцией шлифов. Магнезиальные скарны выявлены на всех эксплуатируемых участках Шерегешевского месторождения (Восточном, Болотном, Главном и Втором рудном). Полная их зональность пока не установлена, так как, с одной стороны, невозможно проследить их взаимоотношения с контактами сиенитов, а с другой — они сохранились лишь в виде реликтов среди магнетитовых руд. В настоящее время можно выделить только две зоны магнезиальных скарнов: шпинель-пироксеновую и более внешнюю — шпинель-форстерит-кальцитовую. Анализ местоположения магнезиальных скарнов в структуре месторождения позволяет предполагать, что они развиты в виде полос или линз в толще карбонатных пород на месте горизонтов доломитов и протягиваются согласно с напластованием в сторону контакта с сиенитами. Иногда встре-

Таблица 2

Минеральная ассоциация дорудных известковых скарнов Шерегешевского месторождения

Минерал	*Ng*	*Nm*	*Np*	2*v*	*cNg*	Парагенезис
Гранат	—	1,780—1,840	—	—	—	Гранат + пироксен Гранат+эпидот+кальцит Гранат + амфибол Гранат + ортоклаз
Пироксен	1,706 1,720	—	1,680 1,700	+60—61	37—40	Гранат + пироксен
Скаполит*	1,580	—	1,560	—	—	Скаполит + амфибол Скаполит + эпидот
Амфибол**	1,705 1,664	—	1,690 1,643		14—18	Парагенезисы отмечены выше, а также совместно с магнетитом
Эпидот	1,758	—	1,730	—86		Кроме отмеченных выше, как гистерогенный минерал
Ортоклаз***	1,532	—	1,526	—	—	—
Зеленый биотит	—	1,602 1,628	—	—	—	Как гистерогенный минерал совместно с амфиболом при образовании руд по известковым скарнам

* Слагает внешние зоны в скарновых жилах или в алюмосиликатных породах.
** Нередко как минерал, замещающий пироксен при отложении магнетита.
*** Обычно в центральных участках жил совместно с гранатом.

Таблица 3

Минеральные ассоциации известковых скарнов Шалымского месторождения

Минерал	*Ng*	*Nm*	*Np*	2*v*	*cNg*	Парагенезис
Гранат	—	1,87	—	—	—	Пироксен+гранат Гранат+амфибол
Пироксен	1,702 1,736	— —	1,694 1,716	+58 60	40	
Амфибол	1,702	—	1,684	—	14	
Зеленый биотит	1,651	—	1,625	—	—	
Хлорит	1,622	—	1,570	—	—	

чаются жильные тела этих скарнов в массивных магнезиальных кальцифирах. Состав скарнов однообразен, чаще это породы, состоящие из зеленой шпинели (5—10%) и клинопироксена (см. табл. 1). Внешняя зона магнезиальных скарнов представлена форстеритом (до нескольких процентов), той же шпинелью (до 10%), нередко присутствует клинопироксен или клиногумит, замещающий форстерит. Постмагматические магнезиальные скарны состоят из клиноцоизита, амфибола, серпентина, реже встречается везувиан, не редок зеленый флогопит. Шпинель отмечена также на Шалымском месторождении [4]. Поскольку нами она не была встречена, а ее ассоциации с другими минералами здесь не изучены, вопрос о наличии в Шалымских метасоматитах магнезиальных скарнов неясен.

При характеристике зональности района минералы кальцифиров и магнезиальных скарнов относились к известковым скарнам и включались в таблицы для сравнения [3, 4, 11]. В данном случае можно говорить лишь о зональности в распределении карбонатных пород в районе, так как именно их состав определяет появление или отсутствие магнезиальных скарнов. Большое развитие пироксена на Шерегешевском месторождении, в отличие от Шалымского, объясняется именно этой причиной, но отнюдь не более высокими температурами в ореоле предрудной интрузии, как на это указывают в работе [3]. Если рассматривать характер изменения пород, связанных с магматической стадией в целом, то можно выделить две относительно

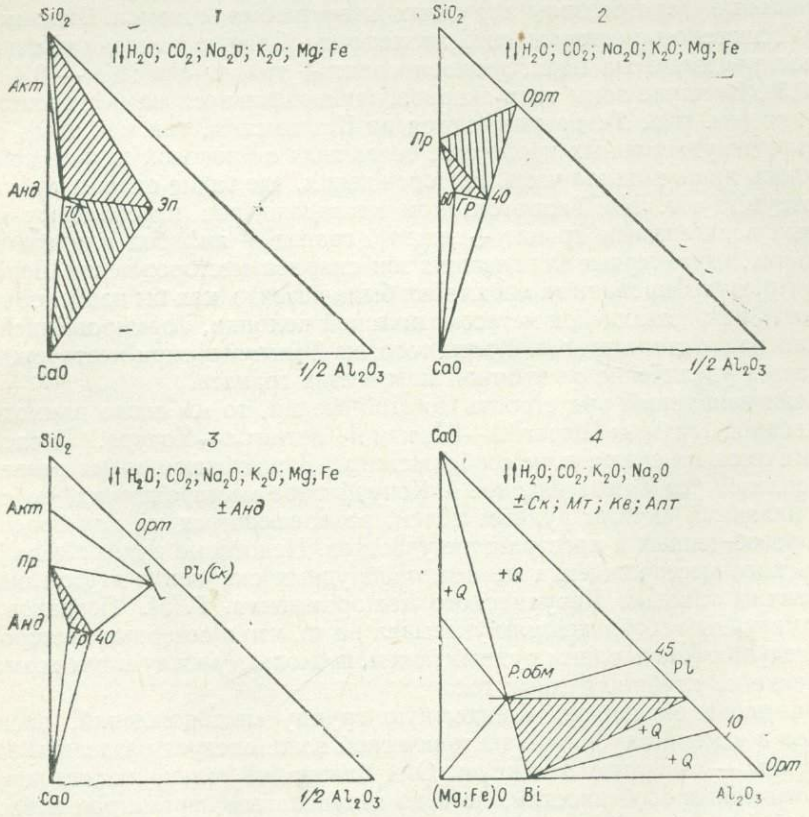


Рис. 3. Диаграммы состав—парагенезис.

Известковые скарны месторождений *1* — Таштагол, *2* — Шерегеш, *3* — Шалым, *4* — роговики месторождения Шерегеш.

однородные группы месторождений — северную (Шерегеш и Шалым) и южную (Таштагол и Кочура).

В раннепослемагматическую стадию в эндо- и экзоконтакте сиенитов развивается интенсивная ореольная альбитизация. Ее характер и формы описаны в ряде работ [4, 20, 30, 32а], и на них мы не останавливаемся. Сравнить интенсивность этого процесса трудно, так как наблюдаются разные срезы и субфации интрузивов. Можно указать, что интенсивность альбитизации, видимо, связана с локальными условиями становления интрузивов, а ее масштабы — с величиной интрузивных тел. В смысле последнего зональный ряд будет выглядеть так же, как и в случае метаморфических изменений.

Изменение парагенезисов известковых скарнов А. Н. Батов и другие исследователи приняли за основной признак проявления зональности. Видимо, именно эта стадия наиболее полно вскрывает сходства и различия в формировании Кондомских месторождений. В табл. 2 и 3 и на рис. 3 дана характеристика минеральных парагенезисов дорудных известковых скарнов месторождений Шерегеш, Шалым и Таштагол. На Кочуринском месторождении скарновой стадии не установлено. Поскольку развитые здесь метасоматиты характерны для рудной стадии всех месторождений района и пространственно тесно связаны с магнетитовым оруденением, то разделять их пока нет оснований. Здесь скарновая дорудная стадия в верхних горизонтах вообще как будто бы «выпадает» из процесса. При сопоставлении имеющихся материалов выявляется следующее соотношение. Основные минеральные парагенезисы дорудных известковых скарнов Шалымского и Шерегешевского месторождений аналогичны. Основная масса известковых скарнов представлена парагенезисом салит + гранат (Ан : Гр — 0,4 : 0,7; 0,6 : 0,3). Внешние зоны этих скарнов, наблюдающиеся на месторождении Шерегеш (см. рис. 2), не отмечаются на Шалымском, так как здесь в результате денудационных процессов, связанных с блоковой тектоникой, сохранилась лишь нижняя часть месторождения, где такие скарны практически отсутствуют. На Таштагольском месторождении преобладают минеральные парагенезисы гранат + эпидот, гранат + амфибол или гранат + +кальцит, характерные для внешних зон скарнов месторождения Шерегеш, т. е. в гипертрофированных масштабах была развита как бы наиболее внешняя часть разрастающейся метасоматической колонки, формировавшей Шерегешевское месторождение. Кроме того, на Таштагольском месторождении отмечается увеличение с глубиной количества граната.

Если зональный ряд строить по этой стадии, то мы снова приходим к двухчленной группе: Шерегеш—Шалым и Таштагол—Кочура. Последняя объединяется по следующим соображениям. В настоящее время разведкой установлено, что Таштагольское и Кочуринское месторождения, по существу, являются единым рудным полем, разбивающимся на ряд более или менее разобщенных в пространстве участков. Некоторые рудные тела Таштагольского месторождения не имеют дорудных скарнов и в этом смысле аналогичны таковым Кочуринского месторождения. Г. Л. Поспелов [27] по структурным соображениям указывал на то, что и северные месторождения следует считать одним рудным полем, поскольку между ними возможно появление на глубине рудных тел.

Учитывая сказанное, Кондомскую группу месторождений, расположенную в единой глубинной тектонической зоне, следует разделить на две подгруппы — северную и южную. Они близки не только по структурно-литологическим особенностям, но и по интенсивным параметрам метасоматической рудоносной колонны, что отражается в чертах дорудных известковых скарнов и продуктов других стадий метасоматического процесса, представляющих облик месторождений. Зональность по дру-

гим признакам, подтверждающим, по мнению ряда исследователей [3, 12, 21], схему Н. А. Батова, также не была обнаружена. Это относится прежде всего к элементам-примесям в магнетите. Известные ранее материалы были скудны и не обработаны статистически. Для сравнения малых выборок можно было применить лишь параметрические критерии [6]. Применив критерий Ван дер Вардена, нетрудно убедиться, что различий, о которых пишет В. А. Вахрушев [3], не обнаруживается для большинства приведенных им элементов-примесей (см. пример с TiO_2 в табл. 4*а*). Для более подробного изучения этого вопроса нами проведено более 100 силикатных анализов магнетита из месторождений Шерегеш, Шалым и Таштагол (табл. *б*). Материал отбирался таким образом, чтобы охарактеризовать краевые и центральные части большинства рудных тел этих месторождений на разных горизонтах. В таблице приведены средние дисперсии содержаний основных элементов-примесей в магнетите и результаты их сравнения по

Таблица 4

Сравнение данных по TiO_2, приведенных в работе В. А. Вахрушева [5]

а

	Шерегеш	Шалым	Таштагол	Кочура
% TiO_2	0,20; 0,24; 0,36; 0,76	0,10; 0,13; 0,19; 0,29	0,07; 0,10; 0,23; 0,25	0,00; 0,15; 0,21; 0,23
X	Для выборки Шерегеш—Шалым	—1,36	Для выборки Таштагол — Шерегеш — 1,04	Для выборки Шалым — Кочура — 0,98
X_β	Уровень значимости $\beta = 5\%$	$X_\beta = 2,4$	при $\beta = 5\%$ $X_\beta = 2,40$	$X_\beta = 3,20$ при $\beta = 1\%$
	$X < X_\beta$ (выборки однородные)		$X_\beta > X$ (выборки однородные)	$X_\beta > X$ (выборки однородные)

Сравнение содержания TiO_2 в рудных телах Шерегеша и Таштагола

б

Месторождение	Шерегеш		Таштагол		
Участок	Болотный	Рудный II	Болотный	Главный	Рудное тело Vб	Рудное тело X
% TiO_2	0,13; 0,15; 0,23; 0,24; 0,27	0,16; 0,18; 0,20; 0,21	0,13; 0,15; 0,23; 0,24; 0,27	0,25; 0,26; 0,30; 0,31; 0,33; 0,35; 0,36; 0,39; 0,48; 0,50	0,11; 0,17; 0,25; 0,30;	0,09; 0,10; 0,12; 0,14
X	—1,46		—4,03		—1,39	
X_β	$\beta = 5\%$, 2,38		$\beta = 1\%$, 3,76		$\beta = 5\%$, 2,4	
	$X_\beta > X$ (выборки однородные)		$X_\beta < X$ (выборки различные)		$X_\beta > X$ (выборки однородные)	

	Таштагол					Ша-		
$q = 0{,}05$	$\overline{x_1}$	s_1^2	$s_1^2 = s^2$	v_1^2	t	$\overline{x_2}$	s_2^2	t_2
MnO	0,135	0,048	$s_1 \neq s_2^2$	$v_{1-3}^2 = 3$ $v_0^2 = 1{,}8$	—	0,138	0,154	$t_{1-2} = 10$ $t_0 = 2{,}00$
n	34					29		
Co	0,034	0,003	$s_1 \neq s_2^2$	$v_{1-3}^2 = 3$ $v_0^2 = 1{,}8$	—	0,03	0,009	$t_{1-2} = 0{,}66$ $t_0 = 2{,}00$
n	33					28		
TiO_2	0,232	0,003	$s_1^2 \neq s_2^2$	$v_{1-2}^2 = 2{,}6$ $v_0^2 = 1{,}8$	—	0,108	0,008	$t_{1-2} = 20$ $t_0 = 2{,}00$
n	34					30		
MgO	0,295	0,0475	$s_1^2 \neq s_2^2$	$v_{1-2}^2 = 7{,}2$ $v_0^2 = 1{,}9$	—	0,37	0,04	$t_{1-2} = 0{,}9$ $t_0 = 2$
n	30					26		
V_2O_5	0,061	0,0005	$s_1^2 = s_2^2$	$v_{1-2}^2 = 1{,}6$ $v_0^2 = 1{,}87$	—	0,045	0,0003	$t_{1-2} = 3{,}1$ $t_0 = 2$
n	34					27		

Примечание. Условные обозначения см. в табл. 5.

критерию Стьюдента и Фишера. Анализ таблицы 4*в* показывает, что в отмеченных месторождениях нет той зональности, которая показана В. А. Вахрушевым [3]. Так, средние содержания TiO_2 в магнетитах Таштагола и Шерегеша одинаковы, а в Шалыме—более низкие. По среднему содержанию MgO магнетиты Шалыма и Таштагола равнозначны, тогда как Шерегешевское значительно с ними разнится. То же самое следует сказать и о средних содержаниях MnO. Co для Таштагольского и Шалымского месторождений оказались равнозначными, а данные по V_2O_5 полностью противоречат схеме В. А. Вахрушева. С учетом этих материалов соотношения элементов-примесей между месторождениями представлены нами на рис. 4. Резкие отклонения по содержанию MgO магнетитов из месторождения Шерегеш, по-видимому, связаны с его загрязнением в пробах шпинелью, в которой он образует тесные срастания, а также вообще несколько повышенным содержанием магния в магнетитах, замещающих магнезиальные скарны (см. аналогичные месторождения Темир-Тау и Леспромхозное в Горной Шории [4]. Аномальные содержания

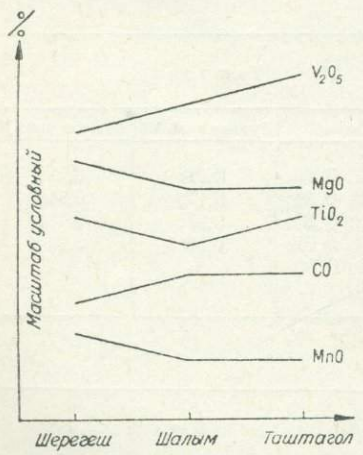


Рис. 4. Схема распределения некоторых элементов-примесей в магнетитах Кондомских месторождений.

в месторождений Кондомского района

лым				Шерегеш		
$\overline{x_2} = \overline{x_1}$	$\overline{x_3}$	s_2^2	v_2^2	t_3	$s^2 = s_3^2$	$\overline{x} = \overline{x_3}$
$\overline{x_2} = \overline{x_1}$	1,58	1,07	—	—	—	
	54					
$\overline{x_2} = \overline{x_1}$	0,015	$2 \cdot 10^{-4}$	$v_{2-3}^2 = 4{,}5$ $v_0^2 = 2$	$t_{2-3} = 3$ $t_0 = 2$	$s_2^2 \neq s_3^2$	$\overline{x_3} \neq \overline{x_2}$
	54					
$\overline{x_1} > \overline{x_2}$	0,254	0,01	$v_{1-3}^2 = 3{,}3$ $v_0^2 = 1{,}7$	$t_{1-3} = 1{,}5$ $t_0 = 2$	$s_1^2 \neq s_3^2$	$\overline{x_1} = \overline{x_3}$
	54					
$\overline{x_1} = \overline{x_2}$	—	—	—	—	—	—
	54					
$\overline{x_1} > \overline{x_2}$	0,016	10^{-4}	$v_{2-3}^2 = 3$ $v_0^2 = 1{,}7$	$t_{2-3} = 2{,}9$ $t_0 = 2$	$s_2^2 \neq s_3^2$	$\overline{x_2} > \overline{x_3}$
	52					

MnO в магнетитах также характерны для этих месторождений. Причины этого явления пока не выяснены.

Для этих же образцов магнетита нами были исследованы микротвердости с целью выяснения зависимости между ее значениями и содержанием элементов-примесей. Однако корреляции между ними установить не удалось, так как ее коэффициент мал и при наших выборках незначим. Данные по микротвердости, полученные нами, несколько отличаются от данных, опубликованных [28] для этого же района. Различия заключаются в том, что средние значения микротвердости магнетитов из Шалымского месторождения у нас значительно ниже (табл. 5). Эти расхождения связаны, по-видимому, с методом отбора образцов. Нами, как уже отмечалось, образцы руд на всех месторождениях отбирались таким образом, что объемная характеристика изучаемого свойства являлась более полной. Причины изменения микротвердости не ясны, потому что они не коррелируются ни с микропримесями, ни с температурами отложения руд в наших месторождениях. Возможно, колебания микротвердости связаны с разной микропористостью магнетитов в разных месторождениях и участках одного месторождения.

Если сравнить минеральные парагенезисы рудной стадии, то они одинаковы на всех месторождениях: магнетит + эпидот + хлорит + (реже) амфибол.

Послерудные стадии сопоставлять трудно, так как на все месторождения и в разных масштабах наложены более молодые гидротермальные про-

Таблица 5

Месторождение	n	$\overline{X}$	S^2	Шерегеш — Шалым		Шалым — Таштагол		Таштагол — Шерегеш	
				v^2	t	v^2	t	v^2	t
Шерегеш	224	730	10530	$v_1^2 = 26$ $v_0^2 = 1$	$t_1 = 37$ $t_0 = 1{,}96$	$v_1^2 = 3$ $v_0^2 = 1$	$t_1 = 29$ $t_0 = 1{,}96$	$v_1^2 = 8{,}4$ $v_0^2 = 1$	$t_1 = 24$ $t_0 = 1{,}96$
Шалым	172	470	409	$S_1^2 > S_2^2$	$\overline{X_1} > \overline{X_2}$	$S_2^2 < S_3^2$	$\overline{X_3} > \overline{X_2}$	$S_1^2 > S^2$	$\overline{X_1} > \overline{X_3}$
*	180	560	354						
Таштагол	286	557	1251						

Примечание. При определении микротвердости применялась методика замера— длина диагонали призмы укола мерилась при совмещении нитей креста окуляра со сторонами призмы.

* В. И. Синяковым [28] эта диагональ мерилась без совмещения нитей креста окуляра со сторонами призмы укола. Для сопоставления средних (x) приведены данные, полученные с применением этой методики. x — средние, S^2 — дисперсия, n — число наблюдений, $q = 0{,}05$ (уровень значимости).

цессы [3, 15]. Можно только указать, что на Шерегешевском и Шалымском месторождениях отмечаются послерудные скарны, тогда как на Таштагольском они не установлены.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ОТЛОЖЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ

Минеральные парагенезисы роговиков и кальцифиров свидетельствуют о том, что контактовый метаморфизм в ореоле Шерегешевского и Шалымского штоков относится к верхней температурной границе амфиболитовой фации [7, 14]. Точное ее положение несколько неопределенное. В нашем случае можно считать, что температуры при формировании роговиков были не выше 400°, так как в кальцифирах отсутствует волластонит ($P_{лит}$ около 250 *атм*), но присутствует диопсид и форстерит. Нижняя температурная граница синтеза диопсида [19] 350—380°. Форстерит получен в этих же опытах при $T = 350°$. Поэтому температура формирования метаморфических пород нами определена в 350—400°. Магнезиальные скарны формировались при температурах не ниже 380—400° (по крайней мере, парагенезис шпинель + диопсид). Судя по материалам магнезиальных скарнов магматической стадии месторождения Леспромхозного [28], температура формирования последних должна быть повышена на 100—200°.

Щелочные метасоматиты раннепослемагматической стадии характеризуются высокими температурами отложения. На основании теоретических и экспериментальных данных температура отложения альбититов определена в 500—700° [32]. Сходные образования ряда интрузивов Дальнего Востока и Сибири [2,9] дают температуры 450—700°.

Температурный интервал формирования известковых скарнов довольно велик. По В. Ф. Лесняку [24], например, известковые скарны образуются в интервале от 200 до 600°. Эксперименты по синтезу гранатов андрадит-гроссулярового ряда [25] показывают, что нижний предел температур устойчивости андрадита около 260°, а гроссуляра — 550°. Диопсид [17, 18]

наиболее легко синтезируется при 400—500°. Для известковых скарнов Шерегеша и Шалыма наиболее характерен парагенезис салит + гранат (Ан : : Гр — 0,4 : 0,6; 0,6 : 0,4). Учитывая это и данные экспериментов, можно полагать, что средняя температура его формирования была около 450°.

Для граната Шерегешевского месторождения термобарическим методом в лаборатории минералообразующих растворов Института геологии и геофизики СО АН СССР получены температуры 400—600°. Парагенезис гранат + эпидот, характерный для Таштагольского месторождения и внешних зон метасоматической колонки Шерегешевского, формировался при более низких температурах. Для него обычны гранаты с соотношением Ан : Гр — 1 : 0; 0,8 : 0,2. Поэтому средняя температура формирования колонки, видимо, около 300°. Температура отложения граната Таштагольского месторождения по тому же методу 300—450°.

Температуру формирования послерудных известковых скарнов Шерегешевского месторождения можно оценить следующим образом. В некоторых жилах этих скарнов, секущих магнетитовые руды, наблюдается такая зональность: амфибол — (зонка до 1,5 *см*) — пироксен (зонка до 0,5 *см*) — гранат + кальцит (зонка до 5 *см*). Пироксен представлен или диопсидом, или салитом, а гранат — андрадитом. Учитывая данные эксперимента, мы определили температуру отложения этих скарнов не ниже 350°. Эту же температуру можно получить из учета другого парагенезиса послерудных скарнов: волластонит + гранат. Нижняя температурная граница формирования волластонита по расчетам Даниэльсона [33] 280°, а Уикса [35] — около 350—360°. Д. В. Калинин [19] волластонит синтезировал при температуре выше 350°. Исследование отложений граната термобарическим методом показывает температуру 450°. Наиболее трудно оценить температуру отложений магнетитовых руд (парагенезиса магнетит + эпидот или амфибол + хлорит), поскольку для него нет реперных температурных точек.

Определение температуры формирования магнетита термобарическим методом для Шерегеша и Таштагола оказалось неудачным. Полученные кривые не позволяют указать температурный интервал массового взрыва включений. Следовательно, отложение скарнов в южной и северной группах месторождений по температурам различаются довольно значительно. Рассмотрим возможные причины этого различия.

О ПРИРОДЕ ЗОНАЛЬНОСТИ ЖЕЛЕЗООРУДЕНЕНИЯ В КОНДОМСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Анализируя представления о причинах зональности месторождений района, можно видеть, что они не однозначны. Н. А. Батов [1] придерживался в ее объяснении концепции Эммонса, весьма популярной в то время. По существу, к этой же точке зрения склоняются В. А. Вахрушев и В. Г. Корель [3, 4, 2]. А. С. Калугин [16] пытался распространить эту концепцию на все месторождения Западной Сибири. Альтернативная точка зрения принадлежит И. В. Дербикову [10, 11, 12], который развивает пульсационную гипотезу. Согласно его взглядам, зональность рассматриваемого типа может возникнуть или в результате того, что разные фации одной интрузии выделяют разные по составу растворы, или потому, что несинхронные по времени интрузии одного очага дают разные по составу растворы. Рассмотрим эти представления в свете имеющихся материалов.

Синхронны или нет дорудные сиениты — сказать нельзя, но это вопрос, видимо, несущественный, как и вопрос об одинаковом или неодинаковом составе растворов разных фаций интрузии. Состав растворов, обеспечивающих формирование метасоматитов раннепослемагматической стадии,

практически аналогичен, т. е. при образовании коры каждого интрузива в разных субфациях он был один. Далее анализ парагенезисов известковых скарнов месторождений показывает, что фактором их сходства или различия является изменение величин μ компонентов [18, 22] и температуры в разных сечениях метасоматической колонки. Некоторые различия в содержании литофильных компонентов руд, которые приводятся И. В. Дербиковым [12] и которые послужили основой для его вывода, получены из опробования руд месторождений. Нами уже указывалось, что эти данные не могут быть материалом для генетических построений, поскольку они не характеризуют весь метасоматический процесс формирования месторождения, а отражают лишь состав реликтов, незамещенных рудами пород [3]. На Шерегешевском месторождении руды замещают магнезиальные и известковые скарны, магнезиальные кальцифиры и реже чистые известняки, а на Таштагольском — преимущественно известняки и мергелистые сланцы и лишь незначительно другие породы. Поэтому эти коэффициенты показывают отмеченные различия. Каких-либо других оснований для суждения о разном составе растворов И. В. Дербиков [17, 18, 19] не приводит. Эксперименты по синтезу скарновых минералов показывают, что изменение состава пульсирующих и фильтрующихся в толще растворов приводит к совершенно другим различиям, чем те, которые имеются на месторождениях района, например, при скарнировании алюмосиликатных пород. Заметим, что основная масса известковых скарнов здесь образована по алюмосиликатным породам, по известнякам значительно реже (Шерегеш и Таштагол). Поэтому можно полагать, что основной причиной изменения минерального состава скарнов в южной и северной группах месторождений была неодинаковая температура их образования. Большинство исследователей связывают температурные изменения с размером и формой предрудных интрузивов. При этом имеют в виду лишь кондуктивный прогрев. Форма интрузивов в данном случае не играет существенной роли, поскольку теплопоток направлен по нормали к поверхности нагрева или охлаждения. Все рассматриваемые месторождения залегают у боковой или верхней поверхности интрузивов, форма тел которых близка к пластине или параллелепипеду. Следовательно, плотности теплопотоков при кондуктивном теплопереносе во всех случаях практически будут одинаковы. Поэтому на характер температурного поля существенно может влиять размер интрузивных тел. Используя один из приближенных методов [26, 32] определения температурного поля при изменении агрегатного состояния, нами сделан расчет температурного поля для чистой кондукции.

$$T(x_2 t) = \frac{T_1}{2}\left(1 + \frac{Q}{C_1 T_1}\right)\left[erf\,\frac{x+R}{2\sqrt{a_2 t}} - erf\,\frac{x-R}{2\sqrt{a_2 t}}\right],$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(R_1 T)}{\partial x_1} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(\pm R_1 T)}{\partial x_2},$$

$$T_{кр}(\pm R_1 t) = \frac{T_1}{2}\,\mathrm{erf}\left(\frac{R}{\sqrt{a_2 t}}\right)\left(1 + \frac{Q}{C_1 T_1}\right).$$

Здесь T_1 — температура магмы (900°), $T_{кр}$ — температура кристаллизации (800°), T_2 — температура вмещающих пород (50°). За вмещающие породы приняты известняки, у которых коэффициент теплопроводности — $\lambda_2 = 1{,}89$ *ккал/м · час*. Теплопроводность λ известняков и сиенитов одинакова. Плотность этих пород — $\gamma = 2600$ *кг/м*^{3}. Теплоемкость $C_p = 190$ *кал/кг*, стекло сиенитов $\lambda_1 = 0{,}78$ *ккал/м · час*, $\gamma_1 = 2550$ *кг/м*^{3}, $C_1 = 198$ *кал/кг*, скрытая теплота кристаллизации $Q = 80$ *ккал/кг*. Для Шерегеша и Шалыма температурные поля одинаковы, а температурное поле Таштагола резко отличается от такового северных месторождений.

В последнем случае взята суммарная мощность гребней акмолита в районе месторождения. Оказалось, что при температуре кристаллизации сиенитов 800—850° прогрев вмещающих пород даже без учета метаморфических реакций недостаточен для температуры формирования известковых скарнов в ряде участков месторождения Шерегеш и Таштагол. Поскольку в расчете принята линейная скорость перемещения источника, то оценка времени здесь несколько занижена, абсолютные значения температур близки к полученным данным из более точного приближения [34]. Видимо, на месторождениях в участках развития скарнов и руд проявляется дополнительный подогрев пород растворами. Это можно видеть уже из форм метаморфизма вмещающих пород и развития магнезиальных скарнов на значительном удалении от контактов сиенитового штока. В роговиках Шерегешевского месторождения встречаются реликты слабоизмененных пород, чего не может быть в случае кондуктивного теплопереноса. В северной и южной группах подогрев, необходимый для отложения скарнов, различен.

В месторождениях северной группы площади скарнирования велики, на Таштагольском месторождении, наоборот, узкие, но протяженные по вертикали, располагающиеся в участках максимальной фильтрации.

Следовательно, зональность в наших месторождениях скорее всего зависит в конечном счете от мощности фильтрующегося потока растворов и температурного поля интрузии к моменту его появления в пределах рудного поля месторождения.

Основные различия в формировании отмеченных подгрупп месторождений заключаются в различных температурах отложения дорудных известковых скарнов, что обусловлено неоднородным прогревом вмещающих пород предрудными интрузиями. Некоторые особенности Шерегешевского месторождения объясняются составом карбонатных пород, которые прорваны предрудным интрузивом сиенитов. Зональность месторождений по элементам-примесям в магнетите и микротвердостям последнего не наблюдается. Температурная зональность, видимо, проявляется главным образом в тех свойствах оруденения, которые непосредственно зависят от интенсивных параметров процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батов Н. А. Геология и минералогия железорудных месторождений Кондомской группы. Сб. «Материалов по геохимии Зап.-Сиб. края»., 1935, вып. 18, изд. ЗСГРТ. Томск.
2. Берзина А. П., Сотников В. И. Некоторые данные о температурах и давлениях при образовании Сорского месторождения. Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 1.
3. Вахрушев В. А. О минералого-геохимической зональности в месторождениях железа Кондомского района Горной Шории. «Геохимия», 1959, № 4.
4. Вахрушев В. А. Вопросы минералогии, геохимии и генезиса железных руд Кондомского района Горной Шории (Зап. Сибирь). Новосибирск. 1959.
5. Вахрушев В. А. Минералогия, геохимия и генетические группы контактово-метасоматических железорудных месторождений. М., 1963.
6. Ван дер Варден. Математическая статистика. ИЛ, 1960.
7. Вильямс Х., Тернер Ф. Дж., Гильберт Ч. М. Петрография. М., 1957.
8. Володин А. Г. О возрасте гранитов Мустагского и Сарлыкского плутонов в Горной Шории. Тр. ГИИ, ЗСФАН СССР, 1956, вып. 17.
9. Говоров И. Н., Филиппова Г. Г. Химизм минералообразующих растворов редкометальных месторождений, связанных с гранитами. Тез. докл. II Всес. совещ. по геотермобарометрии. Новосибирск, 1965.
10. Дербиков И. В. О влиянии рудной тектоники на качественный состав месторождений. Вест. ЗСГТ, 1937, № 1.

11. Дербиков И. В. Зональность литофильных элементов скарновых месторождений. Вест. ЗСГУ, 1947, № 6.
12. Дербиков И. В. К вопросу о первичной зональности литофильных элементов в железорудных месторождениях Западной Сибири. Сб. матер. по геол. и полезн. ископ. Сибири». 1961, вып. 6. М.
13. Дударев А. Н. Влияние геологических процессов на плотность, пористость и термические характеристики горных пород и руд Кондомской зоны. Автореф. дисс. Томск, 1964.
14. Елисеев Н. А. Метаморфизм. Л., 1959.
15. Зейц Ф. Ю., Шарапов В. Н. О генетических связях с магматизмом полиметаллического оруденения в Кондомском районе Горной Шории. «Геол. и геофиз.», 1963, № 8.
16. Калугин А. С., Кацков А. И. Отчет о работе аэромагнитной экспедиции в 1943 г. по поискам железорудных месторождений в Кузнецком Алатау, Зап. и Вост. Саянах. В кн. «Железорудные месторожд. Алтае-Саянской горной области», М., 1958.
17. Калинин Д. В. О синтезе силикатов в системе $CaCO_3 + MgCO_3 + SiO_2 + H_2O$ при 540° С и 460 *атм* в присутствии добавок хлоридов кальция и магния, «Геол. и геофиз.», 1965, № 7.
18. Калинин Д. В. Гидротермальные реакции плагиоклаза, ч. I—II. Сб. «Материалы по генетич. и эксперим. минералогии», т. 4. Новосибирск, 1965.
19. Калинин Д. В. О нижних температурных границах образования тремолита, диопсида и волластонита в гидротермальных условиях. «Геол. и геофиз.», 1967, № 4.
20. Корель В. Г. О натровом метасоматозе в железорудных месторождениях Кондомской группы. Тр. науч. конф. СМИ, вып. I, 1957.
21. Корель В. Г. Зональность железорудных месторождений Кондомской группы в Горной Шории. В кн. «Материалы по геол. и полезн. ископ. Сибири». М., 1961.
22. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. Сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторожд.». М., 1953.
23. Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. М., 1964.
24. Лесняк В. Ф. О некоторых особенностях формирования скарново-рудных комплексов. Минералог. сб. Львов. геол. об-ва, 1961, № 15.
25. Миль Б. В., Калинин Д. В. О нижней температурной границе образования гранатов в скарновом процессе. Докл. АН СССР, 1966, т. 137, № 3.
26. Новиков П. Г. Температурное поле плоской стенки при изменении агрегатного состояния. Сб. «Тепло-и массообмен в капиллярно-пористых телах». МТИПП, 1957, вып. 8, М.—Л.
27. Поспелов Г. Л. Геологические особенности размещения и строения главных железорудных месторождений Алтае-Саянской области. В кн. «Железорудные месторожд. Алтае-Саянской области». М., 1958.
28. Синяков В. И. Зависимость микротвердости магнетита от условий его формирования. «Геол. и геофиз.», 1965, № 10.
29. Синяков В. И. Особенности формирования магнезиально-скарновых месторождений Горной Шории. Новосибирск, 1967.
30. Сумин Н. Г. О натровом метасоматозе в скарновых железорудных месторождениях. Сб. «Вопрос. петрограф. и минералог.», т. I, М., 1953.
31. Шарапов В. Н., Лапин С. С. О влиянии состава замещаемых рудами пород на распределение железа в рудных телах некоторых метасоматических железорудных месторождений Алтае-Саяна. «Геол. рудных месторожд.», 1965, № 1.
32. Шарапов В. Н., Дударев А. Н. Основные типы зональности метасоматических железорудных месторождений Алтае-Саяна и некоторые вопросы их происхождения. Сб. «Геол. и генезис магнетитовых месторожд. Сибири». Новосибирск, 1968.
33. Danielson A. Das Calcit-wollastonitglachgewicht. Hoch. et Cosmoch. Acta, 1950, vol. 1.
34. Jaeger J. E. The temperathure in the heighbourhood of cooling intrusive scheet. Amer Jour. Sei., 1957, vol. 255.
35. Weaks W. F. A thermochemical study of eqnilibrium relation during metamorphism of silicoons carbonate rocks. Jour. of Geol., 1956, vol. 64, № 3.

УДК 553.241.6 : 536.2

А. Н. ДУДАРЕВ, В. И. СОТНИКОВ

ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ФЛЮИДОПРОВОДНИКОВ В ЗОНАХ ГРЕЙЗЕНИЗАЦИИ

Классические представления о значении тепловых свойств горных пород в геологических процессах (прогрев и остывание толщ горных пород, формирование теплового потока в земной коре, температурная зональность метаморфизма и рудообразования и т. д.) в настоящее время дополняются новыми идеями о возможности возникновения в земной коре своеобразных зон и участков, характеризующихся особыми тепловыми и гидродинамическими свойствами. Наиболее полно эти идеи изложены в работах Г. Л. Поспелова [13—15]. Он впервые вводит понятие о «тепловом флюидопроводнике», отмечая, что последний «... может возникнуть в результате разогревающей деятельности фильтрующихся флюидов..., может быть и остаточным, унаследованным от магматического этапа».

Однако в формировании теплового флюидопроводника существенное значение имеет не только само нагревание, но и теплофизическое и гидродинамическое состояние горных пород. Тепловые флюидопроводники и слагающие их горные породы должны, по-видимому, обладать характерными теплофизическими и энергетическими параметрами, которые существенно отличаются от таковых вмещающих горных пород. Для проверки этих предположений нами исследованы тепловые и энергетические параметры горных пород из зон грейзенизации. Участки грейзенизированных пород по своему геологическому положению, интенсивному прогреву в момент их образования, повышенной проницаемости и некоторым другим особенностям являются возможными тепловыми флюидопроводниками.

Кроме обычного геологического, минералогического, химического и спектрального изучения зон грейзенизации Горного Алтая, проведены измерения удельной теплоемкости (C_p, *кал/г · град*), коэффициентов теплопроводности (λ, *кал/см · сек · град*) и температуропроводности (a, *кал/см²*), плотности (σ, *г/см³*) и открытой пористости (P, %). Энергетическое состояние горных пород разных стадий грейзенизации определялось при помощи косвенного метода теплот растворения в 40% фтористоводородной кислоте [4, 16]. Проведено нагревание и охлаждение крупных образцов грейзенов с целью измерения скоростей нагревания этих пород на различных участках.

ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Удельная теплоемкость горных пород определялась двумя независимыми способами: калориметрическим методом смешения и методом постоянного источника тепла на тонких пластинках горных пород [12]. Точ-

ность измерения первым способом составила 0,5—1,0%, вторым — 2—3%. Коэффициенты тепло-и температуропроводности измерялись на пластинках горных пород методом постоянного источника тепла, параллельно с определением теплоемкости из одного опыта.

Плотность горных пород измерялась методом гидростатического взвешивания в различных жидкостях (вода, керосин) с точностью $\pm 0{,}01$ *г/см*^{3}. Коэффициент открытой пористости определялся способом Преображенского (насыщение горных пород керосином). Капиллярная и полная влагоемкость, эффективная пористость находились путем насыщения горных пород водой по известным методикам [7].

Для сравнительных энергетических исследований использован метод определения интегральных теплот растворения [16]. Для этого был изготовлен платиновый микрокалориметр с чувствительностью по температуре, равной 0,0154°, на одно деление прибора. Относительная ошибка определения теплот растворения составила 3,6%.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРЕЙЗЕНОВ

Большая часть изученных грейзеновых образований пространственно ассоциирует с рудными телами месторождений молибдено-редкометально-вольфрамовой формации, которая связана с проявлением позднегерцинского (Калбинского) комплекса гранитных батолитовых интрузий. В составе интрузивов преобладают равномернозернистые и порфировидные микроклиновые биотитовые граниты, характеризующиеся высоким содержанием щелочей с преобладанием калия над натрием. Типично широкое развитие метасоматических процессов. Само образование порфировидных гранитов, характерной чертой которых является присутствие порфиробласт микроклина, связано с проявлением региональной калишпатизации. Микроклинизация практически имеет повсеместное развитие. Кроме того, в породе часто присутствует более поздний альбит, замещающий плагиоклаз и микроклин.

В участках повышенной трещиноватости широко развиты мусковитизированные граниты, в которых биотит, плагиоклаз и в меньшей мере микроклин и кварц замещаются мусковитом. Возрастает общее количество кварца. В зависимости от количества сохранившегося биотита выделяются «двуслюдяные» и «мусковитовые» граниты. Характерной особенностью мусковитизированных гранитов является присутствие в них турмалина, флюорита, апатита, иногда шеелита и повышенное содержание вольфрама.

Рассматриваемый разрез мусковитизированных гранитов, взятый вкрест простирания одной из субширотных зон мусковитизации Белокурихинского массива, прослеживающейся на 10—11 *км* при ширине до 4 *км*, представлен «двуслюдяными» порфировидными гранитами с соотношением биотита и мусковита от 2 : 1 до 1 : 2 и участками «мусковитовых» гранитов (рис. 1, профиль VII; табл. 1).

Собственно грейзеновые образования, сопровождающие кварцевые жилы с вольфрамитом и молибденитом, в пределах рассматриваемых позднегерцинских массивов имеют преимущественно локальное развитие. Зоны грейзенов располагаются как среди биотитовых, так и среди мусковитизированных гранитов. Грейзены развиты и за пределами интрузивных массивов, в экзоконтактовой зоне (см. рис. 1, профили V, VI; табл. 1).

Для околожильных грейзенов Осокинского рудопроявления Белокурихинского массива (см. рис. 1, профиль IV) характерна следующая метасоматическая колонка: мусковитовый грейзен с кварцем, кварцевый грейзен, кварц-мусковитовый грейзен с калиевым полевым шпатом, грейзени-

Таблица 1

Характеристика зон грейзенизации Горного Алтая

Профиль	Длина профиля	Кол-во образцов	Рудопроявление	Метасоматические зоны по профилю	Геологические особенности зон грейзенизации
I	30 *см*	16	Батунковское	Гранодиорит; кварц-мусковитовый грейзен с калиевым полевым шпатом; кварц-мусковитовый грейзен	Грейзены вдоль кварцево-вольфрамитовых жил
II	8 *см*	8	Бугузунское	Плагиограниты; грейзенизированные плагиограниты; кварц-мусковитовый грейзен; кварцевая жила	То же
III	10 *см*	6	»	Плагиограниты; грейзенизированные плагиограниты; кварц-мусковитовый грейзен	»
IV	35 *см*	6	Осокинское	Биотитовый порфировидный гранит; грейзенизированный гранит; кварц-мусковитовый грейзен с калиевым полевым шпатом; кварцевый грейзен; мусковитовый грейзен с кварцем	»
V	7,5 *м*	17	Казанцевское	Песчаники (сланцы); грейзенизированные песчаники	Зона «площадной» грейзенизации в экзоконтакте интрузива
VI	6,5 *м*	15	»	То же	То же
VII	600 *м* (через 50 *м*)	12	Белокурихинский массив	Биотитовые и «двуслюдяные» мусковитовые порфировидные граниты	Метасоматические «площадные» зоны грейзенизации в участках повышенной трещиноватости

зированный гранит, биотитовый порфировидный гранит. Крайняя метасоматическая зона (грейзенизированный гранит), характеризующаяся ортоклаз-альбит-кварц-мусковит-биотитовым парагенезисом, близка по составу площадным мусковитизированным гранитам. Вдоль зольбандов кварцевых жил местами появляются оторочки из чешуек мусковита. Эта прерывистая мусковитизация, как и прилегающая к кварцевой жиле мусковитовая зона с кварцем, соответствует зоне замещения с преобладанием отложения вещества над выносом. Три другие метасоматические зоны являются участками преобладающего выщелачивания.

Разрез грейзеновой зоны Бугузунского месторождения сходен с вышеописанным и представлен профилями II и III (см. рис. 1). Профиль II (длина 10 *см*, 6 образцов) пересекает околожильные грейзенизированные плагиограниты. Присутствуют следующие разновидности горных пород: неизмененные плагиограниты (обр. 149), грейзенизированные плагиограниты (обр. 150—153) и кварц-мусковитовый грейзен (обр. 154). Границы между зонами более или менее отчетливые. Переход же от грейзенизированных

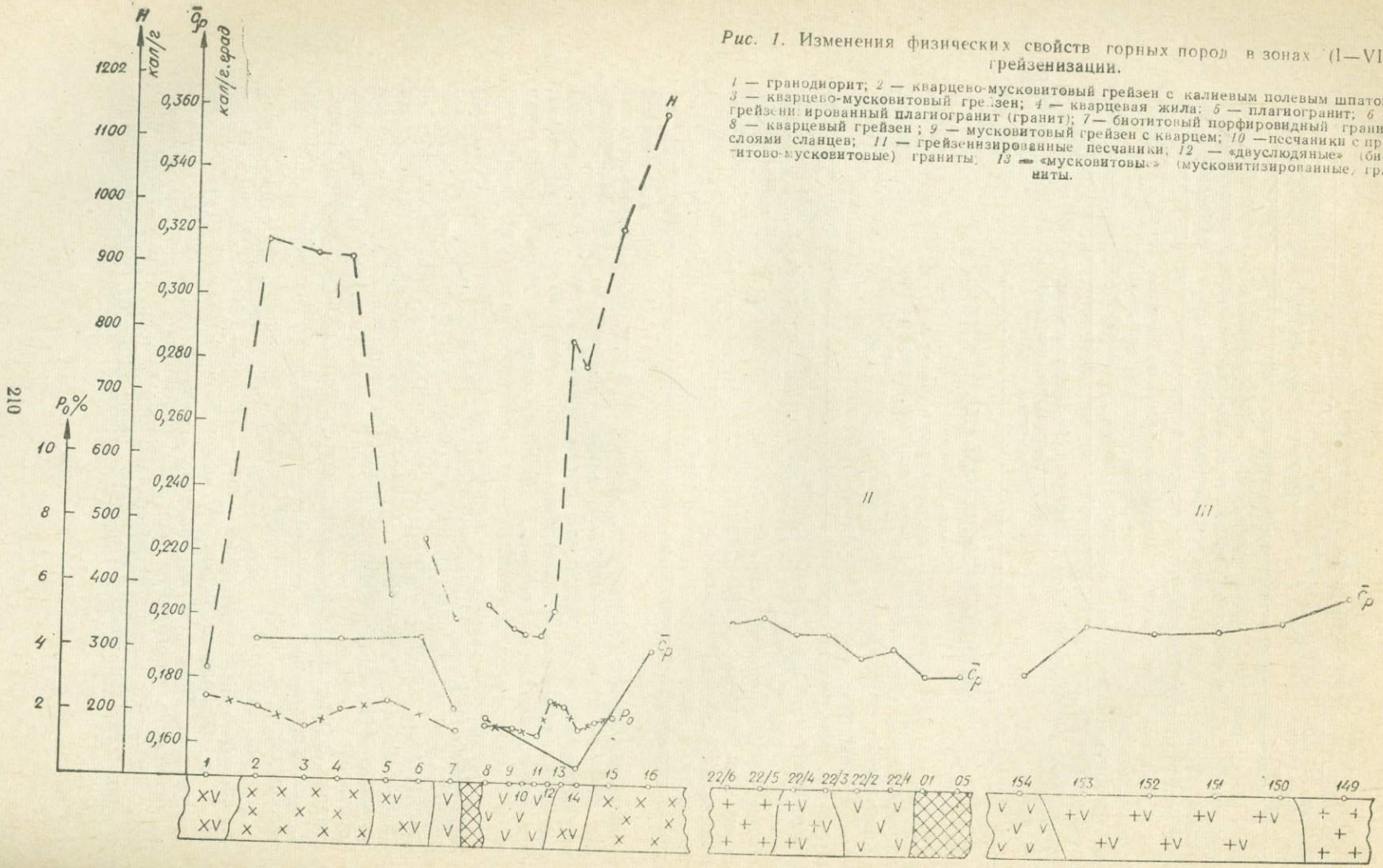
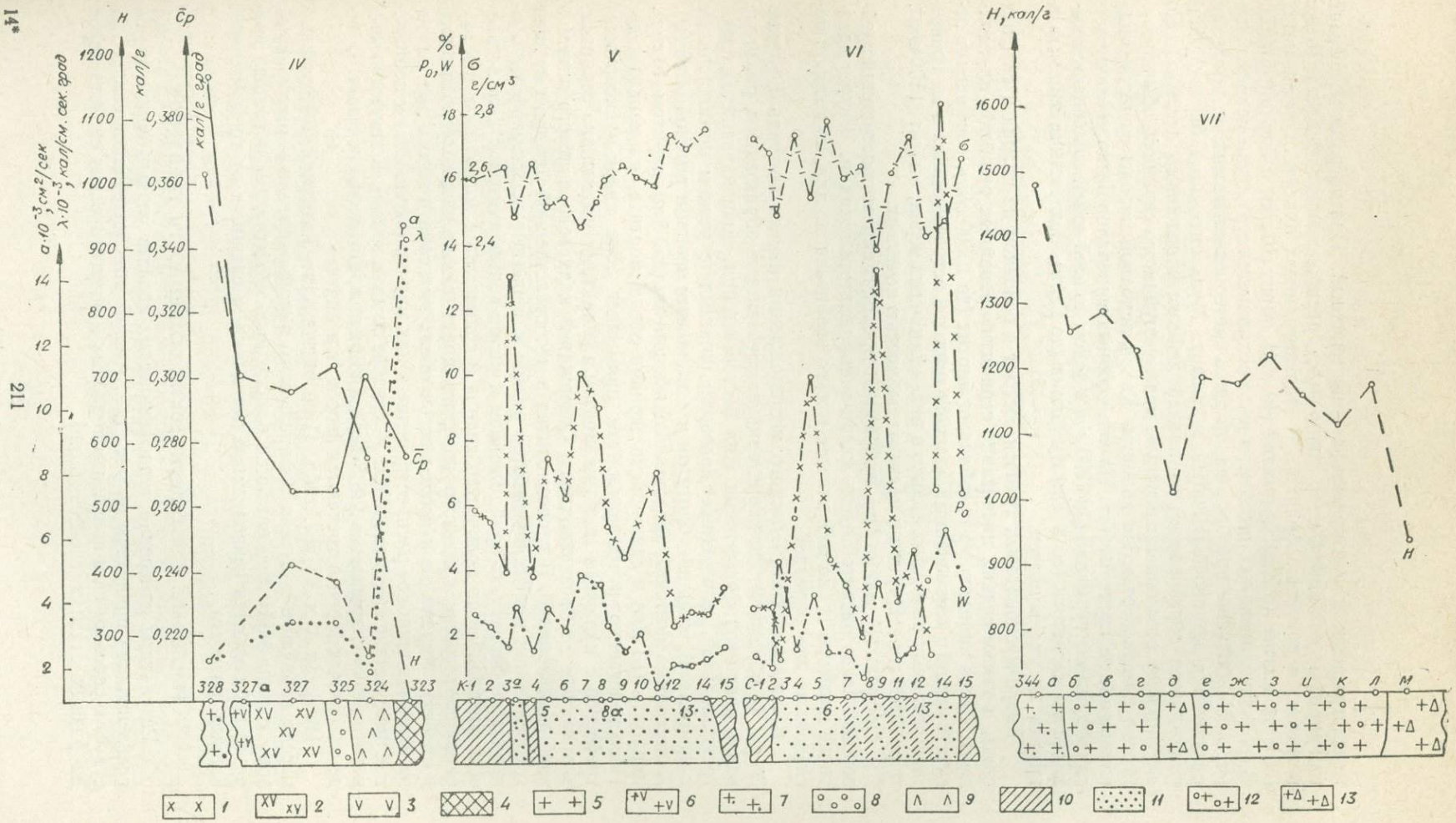


Рис. 1. Изменения физических свойств горных пород в зонах (I—VII) грейзенизации.

1 — гранодиорит; *2* — кварцево-мусковитовый грейзен с калиевым полевым шпатом; *3* — кварцево-мусковитовый грейзен; *4* — кварцевая жила; *5* — плагиогранит; *6* — грейзенизированный плагиогранит (гранит); *7* — биотитовый порфировидный гранит; *8* — кварцевый грейзен ; *9* — мусковитовый грейзен с кварцем; *10* —песчаники с прослоями сланцев; *11* — грейзенизированные песчаники; *12* — «двуслюдяные» (биотитово-мусковитовые) граниты; *13* — «мусковитовые» (мусковитизированные, граниты.



IV
V
VI
VII
H
кал/г
$\bar{c}_p$
кал/г град
$a \cdot 10^{-3}$, см²/сек
$\lambda \cdot 10^{-3}$, кал/см. сек. град
%
P_0, W
σ
г/см³
H, кал/г

плагиогранитов к неизмененным — постепенный. Плагиограниты состоят из кварца и плагиоклаза со «шлировым» распределением биотита (реже встречается роговая обманка). В плагиогранитах присутствует магнетит (60 *г/т*), апатит (8 *г/т*), турмалин (40 *г/т*), пирит (10 *г/т*) и циркон (5 *г/т*). В грейзенизированных плагиогранитах сохраняется структура исходной породы. Наибольшие преобразования здесь претерпевает биотит, по которому развивается крупночешуйчатый мусковит. Мусковитизация биотита сопровождается образованием скоплений лейкоксеноподобного вещества. По плагиоклазу развиваются агрегаты мелкочешуйчатого серицита, обычно совместно с мелкозернистым кварцем. Кварц исходной породы существенных изменений не претерпевает. Из акцессорных минералов резко увеличивается содержание турмалина (до 300 *г/т* в целом по всей зоне), сокращается количество магнетита (до 8 *г/т*) и циркона (до 1 *г/т*). Содержания апатита и пирита не уменьшаются.

Кварц-мусковитовый грейзен состоит в основном из кварца и светлых слюд, а также редких интенсивно серицитизированных реликтов плагиоклаза. Среди акцессориев преобладает мартит (до 10500 *г/т*), совершенно отсутствующий в неизмененных плагиогранитах и встречающийся в их грейзенизированных разностях только в виде единичных зерен, апатит (1100 *г/т*), пирит (800 *г/т*). Циркон и магнетит полностью исчезают.

Профиль III (длина 8 *см*, 8 образцов) проходит вкрест простирания грейзеновой зоны, развитой вдоль кварц-вольфрамитовой жилки. Разрез идентичен профилю II, но добавляется только кварцевая жилка, из которой исследовано два образца.

В пределах Батунковского месторождения изучен профиль I (длина 30 *см*, 16 образцов). Он характеризует грейзеновые образования, развитые вдоль кварц-вольфрамитовых жил месторождения, локализующихся среди гранодиоритов, сложенных полевыми шпатами (с резким преобладанием плагиоклаза), кварцем, биотитом и единичными зернами роговой обманки. Акцессорные минералы представлены магнетитом (350 *г/т*), пиритом (10 *г/т*), цирконом (10 *г/т*) и единичными зернами сфена, апатита, ильменита и др. Непосредственно к гранодиоритам примыкает зона кварц-мусковитовых грейзенов с калиевым полевым шпатом и реликтами интенсивно серицитизированных зерен плагиоклаза. Содержание калиевого полевого шпата в зоне неравномерно. В гранодиоритах в непосредственной близости от зоны грейзенизации иногда отмечаются редкие и неполные псевдоморфозы мусковита по биотиту. С приближением к кварц-вольфрамитовой жиле в грейзене увеличивается количество кварца и сокращается до полного исчезновения содержание калиевого полевого шпата (в зоне кварц-мусковитового грейзена). Характерной особенностью обеих метасоматических зон разреза является широкое распространение в них пирита (около 2%) и постоянное присутствие шеелита (50 *г/т* — среднее по двум зонам). Количество магнетита резко сокращается (до 5 *г/т*), а циркон практически исчезает. В виде единичных зерен встречаются флюорит и апатит.

Профили V и VI (см. табл. 1) по вмещающим Талицкий интрузивный массив породам в пределах Казанцевского рудопроявления характеризуют зону «площадной» грейзенизации в экзоконтакте интрузии. В составе разрезов наблюдаются неизмененные песчаники, и сланцы и их грейзенизированные разности.

ТЕПЛОВЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРЕЙЗЕНОВ

Результаты измерений теплофизических свойств горных пород из зон грейзенизации приведены на рис. 1, 2. Анализ этих материалов свидетельствует о своеобразном изменении тепловых и энергетических свойств пород на разных стадиях грейзенизации.

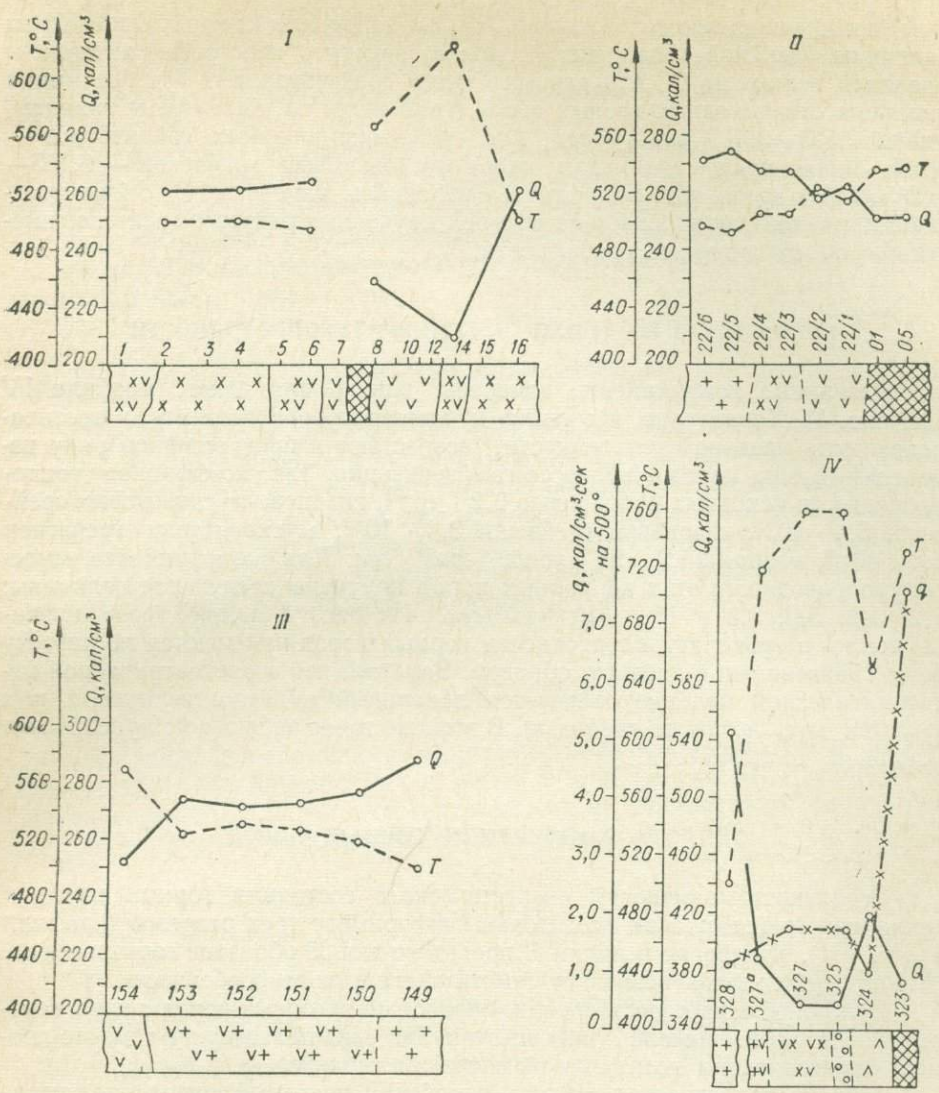


Рис. 2. Величины теплосодержаний (Q, *кал/см*³), температур (T, °С) и тепловых потоков (q, *кал/см*³ · *сек*) в зонах грейзенизации (I—IV).

УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГОРНЫХ ПОРОД

Характер изменения удельной теплоемкости пород в процессе грейзенизации прослежен для четырех разрезов (профили I—IV). В них наблюдается одна общая тенденция — уменьшение величины C_p по мере увеличения интенсивности изменения пород. Относительное уменьшение величины теплоемкости достигает: 0,040 (профиль I), 0,017 (профиль II), 0,027 (профиль III) и 0,138 *кал/г · град* (профиль IV). Заметим, что уменьшение C_p к центру зоны грейзенизации не всегда симметрично. Минимум величины C_p может находиться не обязательно на кварцевой жиле (профиль II); иногда на отдельных участках зоны грейзенизации появляются локальные максимумы значений C_p (до 0,035 *кал/г · град*; см. рис. 1, профиль IV).

Рассматривая всю совокупность горных пород, для которых определены величины удельной теплоемкости, можно наметить некоторые интервалы значений величины C_p для разных стадий грейзенизации. Так, величина теплоемкости исходных горных пород (гранодиориты, биотитовые граниты) равна 0,193—0,400 *кал/г · град*; для грейзенизированных гранитоидов — 0,195—0,265 *кал/г · град*; для кварц-мусковитовых грейзенов — 0,155—0,265 *кал/г · град* и т. д. Более точные интервалы изменений C_p сейчас трудно назвать, так как в каждом из четырех изученных разрезов грейзенов имеются свои характерные особенности.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛО- И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ

Названные коэффициенты измерены только для одного профиля IV (см. рис. 1). Характерно, что тепло- и температуропроводность, в противоположность удельной теплоемкости, возрастают в прогрессивном ряду изменений горных пород в процессе грейзенизации. Так, коэффициент теплопроводности исходных пород равен $2{,}2 \cdot 10^{-3}$, кварцево-мусковитовых грейзенов $3{,}4 \cdot 10^{-3}$, кварцевых грейзенов $3{,}4 \cdot 10^{-3}$, мусковитовых грейзенов $1{,}8 \cdot 10^{-3}$, кварца $15{,}2 \cdot 10^{-3}$ *кал/г · град · сек.* Для коэффициента температуропроводности этих же горных пород получены следующие величины: 2,2; 5,2; 5,0; 2,3 и $15{,}7 \cdot 10^{-3}$ *см²/сек.* Из рис. 1 видно, что величины тепло- и температуропроводности горных пород изменяются по разрезу зоны грейзенизации сходным образом. Заметим, что в рассматриваемой метасоматической колонке отмечается локальный минимум величин λ и a (участок мусковитового грейзена). В этой же точке наблюдается увеличение удельной теплоемкости.

ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

Особенности изменений энергетического состояния горных пород в процессах грейзенизации исследованы на примере трех разрезов (профили I, IV, VII). Измерение величин H проведено для 35 образцов горных пород. Анализ результатов позволяет отметить следующие особенности.

Величины теплот растворения (образования) горных пород с нарастанием степени грейзенизации уменьшаются. Это свидетельствует о том, что процесс грейзенизации носит экзотермический характер.

Каждая последующая ступень изменения исходных пород характеризуется определенными величинами H. Другими словами, образование новой минеральной ассоциации в ходе грейзенизации сопровождается выделением некоторого количества тепла.

На примере Белокурихинского массива (профиль VII) видно, что мусковитизация биотитовых порфировидных гранитов (обр. 344а), величина H которых достигает 1476 *кал/г*, сопровождается высвобождением около 500 *кал/г* тепла (обр. 344м, мусковитизированный гранит, $H = 925$ *кал/г*). Промежуточное положение в этом ряду занимают «двуслюдяные» биотит-мусковитовые граниты. Средняя величина их теплот растворения равна 1200 *кал/г*. Для процесса площадной мусковитизации биотитовых порфировидных гранитов устанавливается, таким образом, три энергетических уровня (или три энергетические ступени преобразования): 1476—1200—925 *кал/г*.

При исследовании грейзенизации гранодиоритов Батунковского рудопроявления (см. рис. 1, профиль I) выделены следующие энергетические ступени: исходные гранодиориты 1150—920 *кал/г*; кварц-мусковитовые грейзены с калиевым полевым шпатом 840—480 *кал/г*; кварц-мусковитовые грей-

зены 330 *кал/г*. Значительные диапазоны величин теплот растворения для гранодиоритов и кварц-мусковитовых грейзенов с калиевым полевым шпатом из различных частей разреза объясняются различной интенсивностью изменения пород. Общее количество выделенной энергии равно примерно 800 *кал/г*.

Разрез через зону грейзенов Осокинского рудопроявления (см. рис. 1, профиль IV) характеризуется тремя энергетическими ступенями: исходные биотитовые граниты 1015 *кал/г*; сложная зона, состоящая из кварц-мусковитовых, кварцевых и мусковитовых грейзенов 700 *кал/г* и кварцевая жила 200 *кал/г*. В рассматриваемом случае при грейзенизации освобождается около 800 *кал/г* тепла.

ОТКРЫТАЯ ПОРИСТОСТЬ

Этот параметр исследован для трех грейзеновых зон (профили I, II, VII). Зона грейзенизации в интрузивных породах характеризуется сравнительно небольшими значениями открытой пористости. Последняя изменяется от 1,5 до 2,5%. Пористость горных пород и грейзенов в осадочных толщах (профили V, VI) изменяется от 1,2 и до 18,2%. Наиболее яркой тенденцией в изменении открытой пористости горных пород при грейзенизации является ее возрастание с развитием процесса.

ПОЛНАЯ ВЛАГОЕМКОСТЬ

Поглощающая способность горных пород по отношению к воде (полная влагоемкость $W_п$) измерена для разрезов V и VI (см. рис. 1). Величина $W_п$ изменяется от 0,3 до 5%. Характер изменения полной влагоемкости соответствует поведению открытой пористости.

ПЛОТНОСТЬ

Плотность горных пород измерена для двух разрезов через зоны грейзенизации (профили V, VI). Диапазон ее величин при грейзенизации изменяется от 2,38 до 2,77 *г/см*^{3}. В участках грейзенизированных горных пород плотность, как правило, понижена.

ДИНАМИКА ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ В ЗОНАХ ГРЕЙЗЕНИЗАЦИИ

Проведенный комплекс геологических, теплофизических и энергетических исследований некоторых зон грейзенизации Горного Алтая позволяет провести количественные расчеты термических и калорических особенностей продуктов грейзенизации и самого процесса грейзенизации.

Исследование особенностей изменения тепловых свойств грейзенов разных стадий проработки (см. рис. 1) свидетельствует о том, что в процессе грейзенизации возникает сложный комплекс горных пород, заметно отличающихся по теплофизическим характеристикам друг от друга. Происходит значительная дифференциация первоначально квазиизотропных пород. При этом уменьшение удельной теплоемкости и возрастание коэффициентов тепло- и температуропроводности в участках грейзенизации приводит к тому, что здесь формируются зоны с более высокой способностью к передаче тепла. Это обстоятельство начинает играть существенную роль при динамичес-

ком температурном режиме, когда имеющаяся дифференциация горных пород по тепловым свойствам подчеркивается и усиливается возникновением температурных градиентов. На рис. 2 для четырех разрезов через зоны грейзенизации рассчитаны некоторые тепловые и калориметрические показатели грейзенов, подтверждающие вышесказанное.

Теплосодержания Q горных пород рассчитаны при температуре 500°, плотность при этом принята для всех пород 2,70 *г/см*^{3}; расчет величин теплосодержания сделан для единицы объема в 1 *см*^{3}. Из рис. 2 видно, что величина теплосодержания (энтальпии) при 500° изменяется от 210 до 540 *кал/см*^{3}. С увеличением интенсивности грейзенизации величина Q уменьшается. Это уменьшение достигает 10—30% от исходной (профиль IV).

В качестве динамической температурной характеристики грейзенов были просчитаны возможные температуры нагревания разных частей зоны грейзенизации с учетом их теплофизических параметров при одинаковых внешних условиях. Предполагается, что подводимого тепла достаточно для нагревания вмещающих пород (удельная теплоемкость их переменная, плотность 2,70 *г/см*^{3}) до 500°. Для нагревания до этой температуры вмещающих пород профиля I требуется 96,5 *кал* тепла, для II — 100, для III — 106,5 и для IV — 201,5 *кал* на 1 *см*^{3}. Расчет показал, что нагрев участков зон грейзеновых пород неодинаковый. В зонах интенсивнее измененных пород он будет более высоким. Например, для профиля I получено, что максимальная температура прогрева (620°) будет наблюдаться в участке кварц-мусковитовых грейзенов; для профиля II разность между прогревом вмещающих пород (500°) и центральной частью зоны грейзенизации составит + 38°; для профиля III + 69° и для профиля IV + 260°.

Для профиля IV рассчитаны возможные тепловые потоки (q, *кал/см*^{2}·*сек*) при температурном напоре в 500° (см. рис. 2). Оказалось, что тепловой поток в центральной части зоны грейзенизации возрастает по сравнению с тепловым потоком во вмещающих породах почти в 7 раз.

Отмеченные выше особенности изменений теплосодержаний, тепловых потоков и температур прогрева различных частей зон грейзеновых пород позволяют высказать предположение о том, что в результате грейзенизации происходит значительная дифференциация первоначально квазиизотропных горных пород по тепловым свойствам. В зонах грейзенизации образуется своеобразный тепловой проводник, характеризующийся пониженной теплоемкостью, повышенной тепло- и температуропроводностью горных пород. При нагревании и охлаждении это приводит к тому, что зона грейзеновых образований прогревается скорее и на большую величину, чем вмещающие ее горные породы.

Последнее обстоятельство было проверено экспериментально. Для этого штуф горной породы, включающий гранит, грейзен и кварцевую жилу, подвергался нагреванию и охлаждению с записью температур на потенциометре. В каждой из названных разновидностей пород на расстоянии 1 *см* от нагреваемой поверхности были помещены термопары. Результаты двух нагреваний и охлаждений приведены на рис. 3.

Опыт подтверждает, что различные зоны грейзенизации при прочих равных условиях прогреваются за одно и то же время неодинаково. Участки штуфа, сложенные более интенсивно грейзенизированными породами, прогреваются значительно быстрее и больше по сравнению с менее измененными участками. Так, при первом нагревании за 14,5 *мин* вмещающий гранит нагрелся до 163°, а кварцевая жила до 211°. Разность в нагревании достигает 50°. При охлаждении измененные участки породы отдают тепло быстрее.

Одной из существенных особенностей грейзенизации является возникновение дополнительного источника энергии на месте протекания процесса.

Выше же отмечалось, что продукты грейзенизации на разных стадиях изменения характеризуются все уменьшающимися величинами теплот растворения с усилением степени измененности пород. Был сделан вывод об экзотермическом характере процесса в целом. Исходя из этого, дадим самую общую оценку мощности дополнительного источника тепла. Измерение термохимических эффектов на примере трех разрезов через зоны грейзенизированных пород дали следующие суммарные величины тепла, выделяю-

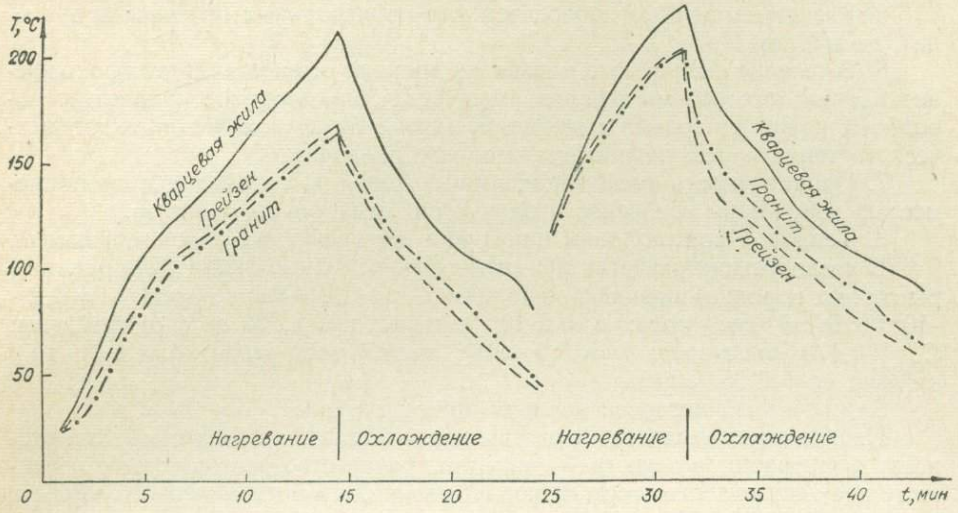


Рис. 3. Кривые нагревания и охлаждения различных участков зоны грейзенизированных горных пород.

щиеся при грейзенизации: 500 *кал/г* (профиль VII); 820 *кал/г* (профиль I); 815 *кал/г* (профиль IV). Значительность этих цифр становится очевидной при простейшем расчете. Если принять плотность исходных горных пород равной 2,70 *г/см*^{3}, а удельную теплоемкость — 0,200 *кал/г · град*, то количество тепла, выделенное 1 *см*^{3} горной породы при ее грейзенизации, достаточно для нагревания 10 *см*^{3} исходных горных пород на 1080°. При уменьшении удельной теплоемкости горных пород в зонах грейзенизации величина нагревания пород еще более возрастет.

Имея в виду, что при грейзенизации не все тепло идет на нагревание, а часть его уносится растворами и газами, часть идет на преобразование, вычисленные величины нагревания не будут достигнуты и, тем не менее, возникновение этого источника энергии в динамике формирования зоны грейзенизации может оказать существенное влияние на развитие грейзенизации и связанных с ним процессов последующего минералообразования.

ГИДРОТЕРМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОН ГРЕЙЗЕНИЗАЦИИ

Исходя из измеренных теплофизических и энергетических параметров грейзенов, исследуем динамику прогрева вмещающих горных пород и самой зоны грейзенизации с учетом возможного дополнительного источника тепла в зоне грейзенизации. Неполнота исходных физических параметров заставляет сделать ряд допущений и косвенных оценок. Главные из них следующие.

1. Активация процессов грейзенизации и его последующее развитие достигается за счет внешнего источника энергии, который поддерживает процесс до конца; дополнительное тепло идет только на разогрев.

2. Скорость изменения пород постоянна, центры изменения распределены по всей зоне грейзенизации равномерно.

3. Гидродинамические и барические условия в зоне постоянны.

4. В качестве грейзенизирующего флюида принимается паро-газовая смесь, основу которой составляет вода.

5. Расчет температур проводится для произвольных интервалов времени (дискретно).

6. В течение выбранного интервала времени осуществляется прохождение постоянного объема флюида, изменяется определенное количество породы. К концу интервала выделяется одно и то же количество экзотермического тепла и устанавливается тепловое равновесие.

7. Проницаемость вмещающих горных пород по сравнению с проницаемостью пород зоны грейзенов низкая и принимается за нулевую.

8. Тепловой контакт зоны изменений и вмещающих пород идеальный.

В последующих расчетах приняты такие исходные физические параметры горных пород: а) вмещающие породы: $C_p = 0{,}200$ *кал/г · град*; $\lambda = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$ *кал/см · сек · град*; $a = 2 \cdot 10^{-3}$ *см²/сек*; $\sigma = 2{,}700$ *см³*; б) грейзены: $C_p = 0{,}170$ *кал/г·град*; $\lambda = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ *кал/см · сек · град*; $a = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ *см²/сек*; $\sigma = 2{,}55$ *г/см³*.

За расчетный интервал времени принята 1 *мин*.

Наибольшую трудность представляет выбор таких параметров, как скорость фильтрации в зоне грейзенизации, количество реагирующего в единицу времени вещества горных пород, величина экзотермического эффекта в единицу времени и т. д. Для их оценки используем косвенные данные, опубликованные в литературе. Сведения о проницаемости горных пород многочисленны. Проницаемость массивных горных пород может меняться от тысячных долей миллидарси (*мд*) до нескольких тысяч *мд*. В. Н. Кобранова [7] делит все породы на проницаемые ($K_{пр} = 10$ *мд*) — слабосцементированные пески, галечники, трещиноватые карбонатные породы и трещиноватые магматические породы; полупроницаемые ($K_{пр} = 0{,}1$—10 *мд*) — глинистые пески, алевриты и др.; практически непроницаемые ($K_{пр} = 0{,}1$ *мд*)— глины, аргиллиты, глинистые сланцы, мергели, магматические породы.

Б. В. Залесский и Е. А. Санина [5] отмечают, что проницаемость гранодиоритов изменяется от 0,00180 до 0,3808 *мд*; проницаемость известняков — от 0,0009 до 0,0467 *мд* и т. д.

При расчете грейзеновых зон приняты следующие проницаемости горных пород: 0,00001; 0,001; 0,1; 10 *мд*.

Растворимость горных пород и минералов описывается также во многих работах. Для расчета зоны грейзенизации взяты три величины растворимости: 1; 100 и 500 *мг/л*.

Средняя теплота растворения берется также тремя градациями: 10, 100 и 500 *кал/г*. В табл. 2 рассчитаны суммарные тепловые эффекты преобразований и обусловленные ими приращения температур в грейзенах и во вмещающих породах при разных соотношениях исходных условий (различные соотношения $K_{пр}$, H и растворимости).

Анализ проведенных расчетов позволяет сделать ряд выводов о характере распределения тепла в ходе развития процесса грейзенизации. В зависимости от проницаемости зоны грейзенизации наблюдается ее разогрев или охлаждение. В наших расчетах получено, что при величинах проницаемости 0,00001; 0,001 и 0,1 *мд* температурная ступень за минутный интервал времени для грейзенов и для вмещающих пород всегда имеет положительный знак, т. е. в этих условиях возможен разогрев. При этом температурная сту-

Таблица 2

Тепловые эффекты и приращения температур при грейзенизации

Проницаемость, *мд*	Объем флюида за 1 *мин*, $см^3$	Растворимость, *мг/л*	Количество растворенного вещества за 1 *мин*, *г*	Суммарный тепловой эффект (*кал/мин*) и термическая ступень (*град/мин*) при различных величинах H (*кал/г*) для 1 $см^3$					
				H=10		H=100		H=500	
				тепловой эффект	температурная ступень	тепловой эффект	температурная ступень	тепловой эффект	температурная ступень
0,00001	$6\cdot10^{-7}$	1	$6\cdot10^{-10}$	$6\cdot10^{-9}$	$\frac{9{,}65\cdot10^{-9}*}{3{,}42\cdot10^{-9}}$	$6\cdot10^{-7}$	$\frac{9{,}65\cdot10^{-7}}{3{,}42\cdot10^{-7}}$	$30\cdot10^{-7}$	$\frac{48{,}2\cdot10^{-7}}{17{,}1\cdot10^{-7}}$
		100	$6\cdot10^{-8}$	$6\cdot10^{-7}$	$\frac{9{,}65\cdot10^{-7}}{3{,}42\cdot10^{-7}}$	$6\cdot10^{-6}$	$\frac{9{,}65\cdot10^{-6}}{3{,}42\cdot10^{-6}}$	$30\cdot10^{-6}$	$\frac{48{,}2\cdot10^{-6}}{17{,}1\cdot10^{-6}}$
		500	$30\cdot10^{-8}$	$30\cdot10^{-7}$	$\frac{48{,}2\cdot10^{-7}}{17{,}1\cdot10^{-7}}$	$30\cdot10^{-6}$	$\frac{48{,}2\cdot10^{-6}}{17{,}1\cdot10^{-6}}$	$15\cdot10^{-5}$	$\frac{24{,}1\cdot10^{-5}}{8{,}5\cdot10^{-5}}$
0,001	$6\cdot10^{-5}$	1	$6\cdot10^{-8}$	$6\cdot10^{-7}$	$\frac{9{,}65\cdot10^{-7}}{3{,}42\cdot10^{-7}}$	$6\cdot10^{-5}$	$\frac{9{,}65\cdot10^{-5}}{3{,}42\cdot10^{-5}}$	$30\cdot10^{-5}$	$\frac{48{,}2\cdot10^{-5}}{17{,}1\cdot10^{-5}}$
		100	$6\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-5}$	$\frac{9{,}65\cdot10^{-5}}{3{,}42\cdot10^{-5}}$	$6\cdot10^{-4}$	$\frac{9{,}65\cdot10^{-4}}{3{,}42\cdot10^{-4}}$	$30\cdot10^{-4}$	$\frac{48{,}2\cdot10^{-4}}{17{,}1\cdot10^{-4}}$
		500	$30\cdot10^{-6}$	$30\cdot10^{-5}$	$\frac{48{,}2\cdot10^{-5}}{17{,}1\cdot10^{-5}}$	$30\cdot10^{-4}$	$\frac{48{,}2\cdot10^{-4}}{17{,}1\cdot10^{-4}}$	$15\cdot10^{-3}$	$\frac{24{,}1\cdot10^{-3}}{8{,}5\cdot10^{-3}}$
0,1	$6\cdot10^{-3}$	1	$6\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-5}$	$\frac{9{,}4\cdot10^{-5}}{3{,}42\cdot10^{-5}}$	$6\cdot10^{-4}$	$\frac{9{,}4\cdot10^{-4}}{3{,}42\cdot10^{-4}}$	$30\cdot10^{-4}$	$\frac{47\cdot10^{-4}}{17{,}1\cdot10^{-4}}$
		100	$6\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-3}$	$\frac{9{,}4\cdot10^{-3}}{3{,}42\cdot10^{-3}}$	$6\cdot10^{-2}$	$\frac{9{,}4\cdot10^{-2}}{3{,}42\cdot10^{-2}}$	$30\cdot10^{-2}$	$\frac{47\cdot10^{-2}}{17{,}1\cdot10^{-2}}$
		500	$30\cdot10^{-4}$	$30\cdot10^{-3}$	$\frac{47\cdot10^{-3}}{17{,}1\cdot10^{-3}}$	$30\cdot10^{-2}$	$\frac{47\cdot10^{-2}}{17{,}1\cdot10^{-2}}$	$15\cdot10^{-1}$	$\frac{23\cdot10^{-1}}{8{,}5\cdot10^{-1}}$
10	$6\cdot10^{-1}$	1	$6\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-3}$	$\frac{-12{,}4\cdot10^{-3}}{3{,}42\cdot10^{-3}}$	$6\cdot10^{-2}$	$\frac{-12{,}4\cdot10^{-2}}{3{,}42\cdot10^{-2}}$	$30\cdot10^{-2}$	$\frac{-49{,}4\cdot10^{-2}}{17{,}1\cdot10^{-2}}$
		100	$6\cdot10^{-2}$	$6\cdot10^{-1}$	$\frac{-12{,}4\cdot10^{-1}}{3{,}42\cdot10^{-1}}$	6,0	$\frac{-12{,}4}{3{,}42}$	30,0	$\frac{-49{,}4}{17{,}1}$
		500	$30\cdot10^{-2}$	$30\cdot10^{-1}$	$\frac{-49{,}4\cdot10^{-1}}{17{,}1\cdot10^{-1}}$	30,0	$\frac{-49{,}4}{17{,}1}$	150,0	$\frac{192{,}0}{85{,}0}$

* Числитель — температурная ступень в грейзенах; знаменатель — температурная ступень во вмещающих породах.

пень для грейзенов, как правило, в два с лишним раза больше температурной ступени для вмещающих горных пород. Например, при $K_{пр}$=0,00001 *мд*; H = 10 *кал/г* и p = 1 *мг/л* термическая ступень за 1 *мин* для грейзенов $+9{,}65\cdot10^{-9}$ °С, а для вмещающих горных пород $+3{,}42\cdot10^{-9}$ °С.

При возрастании проницаемости грейзеновой зоны заметным становится вынос тепла фильтрующимся раствором, а при определенной (назовем ее критической) проницаемости вынос тепла начинает преобладать над приходом. Так, при $K_{пр}$ = 10 *мд* при всех принятых величинах растворимости и величинах теплот растворения (кроме 500 *кал/г*) проявляется отрицательный тепловой баланс, возникает отрицательная температурная ступень для грейзенов, достигающая значительной величины.

Отсюда следует, что при проницаемости горных пород, превышающей критическую, процесс грейзенизации может прекратиться за счет выноса тепла и охлаждения активной зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного исследования некоторых разрезов грейзенов Горного Алтая получены материалы, характеризующие изменения теплофизических и энергетических свойств горных пород в процессе грейзенизации.

Выяснено, что в процессе грейзенизации образуются горные породы и целые зоны, являющиеся своеобразными тепловыми проводниками по сравнению с исходными и вмещающими толщами пород (уменьшается удельная теплоемкость, возрастают коэффициенты тепло- и температуропроводности). Это вызывает возникновение в участках грейзенизации неоднородных температурных полей. Последнее подтверждается экспериментальными нагреваниями и охлаждениями грейзенизированных горных пород.

Наиболее существенной особенностью грейзенизации является ее экзотермический характер. При полном завершении процесса грейзенизации освобождается до 500—800 *кал* тепла на 1 *г* породы. Этот значительный дополнительный источник тепла может оказать существенное влияние на весь термический режим процесса грейзенизации.

В работе рассмотрена возможность саморазогрева активной зоны протекания процесса грейзенизации. На основании косвенных оценок проницаемости, растворимости горных пород и мощности экзотермического эффекта процесса делается вывод о том, что приращение температуры единичного объема породы в зоне грейзенизации за единицу времени примерно в три раза больше, чем приращение температуры такого же объема во вмещающих горных породах.

Найдено, что существует критическая проницаемость в зоне грейзенизации, с превышением которой саморазогрев невозможен. Эта проницаемость лежит в пределах 1—10 *мд*.

Таким образом, зона грейзенизации в момент формирования и в последующие этапы является зоной повышенной тепловой проводимости. В момент образования грейзенов в реакционной зоне возможен интенсивный саморазогрев горных пород при определенных соотношениях между величинами проницаемости, растворимости и мощности экзотермических эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. Сб. «Основные проблемы в учении о магматических рудных месторожд.». Изд. АН СССР, 1953.
2. Германов А. И. О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании. «Изв. АН СССР», серия геол., 1953, № 6.
3. Германов А. И. Гидродинамические и гидрохимические условия образования некоторых гидротермальных месторождений. «Изв. АН СССР», серия геол., 1962, № 7.
4. Дударев А. Н., Сотников В. И. Энергетический (тепловой) анализ процесса грейзенизации. «Геол. и геофиз.», 1965, № 5.
5. Залесский Б. В., Санина Е. А. К вопросу определения проницаемости массивных горных пород. Тр. Ин-та геол. рудных месторожд., петрограф., минералог. и геохимии, вып. 43, 1961.
6. Зеленов К. К. Гидротермы зон активного вулканизма как источник накопления железа и алюминия в морских бассейнах на примере вулкана Эбеко. Сб. «Проблемы вулканизма». Ереван, 1959.

7. Кобранова В. Н. Физические свойства горных пород. Гостоптехиздат, 1962.
8. Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд. ЛГУ, 1957.
9. Лыков А. В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М., 1952.
10. Набоко С. И. Формирование современных гидротерм и метаморфизм растворов и пород. Сб. «Проблемы вулканизма», Ереван, 1959.
11. Овчинников А. М. Гидрогеологические условия гидротермальных процессов. Бюлл. об-ва испыт. природы. Отд. геологии, 1957, т. 32, вып. 5.
12. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. МГУ, 1954.
13. Поспелов Г. Л. Строение и развитие гидротермальных рудообразующих систем. «Геол. и геофиз.», 1962, № 11, 12.
14. Поспелов Г. Л. Геологические предпосылки к физике рудоконтролирующих флюидопроводников. «Геол. и геофиз.», 1963, № 3, 4.
15. Поспелов Г. Л. Некоторые физические и физико-химические вопросы образования гидротермальных месторождений. «Геол. и геофиз.», 1963, № 10.
16. Эйтель В. Термохимия силикатов. М., ИЛ., 1957.

УДК 553.21/24

В. И. СИНЯКОВ, А. Н. ДУДАРЕВ

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЕРОЯТНЫХ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНОВ МАЛЫХ ГЛУБИН

Детальные исследования, проведенные В. И. Синяковым [11] на Леспромхозном месторождении магнетита (Горная Шория), позволили изучить геологию, минералогию и геохимию магнезиально-скарновых зон и осуществить количественные расчеты баланса вещества при метасоматозе и теплоэнергетический анализ магнезиально-скарновых процессов в условиях малых глубин.

Относительная простота геологического строения, мономинеральный состав скарнов, однородность состава и строения первичных доломитов (по которым эти скарны развиваются), слабое проявление более поздних наложенных процессов, более или менее объективные данные по термодинамическим характеристикам системы сделали возможным при энергетическом анализе применять аналитические методы расчетов. Сочетание последних с определением теплофизических свойств скарнов по зонам, теплот растворения, теплоемкости, теплопроводности, температуропроводности полнее раскрывает теплофизические закономерности магнезиально-скарновых процессов.

Магнезиальные скарны на Леспромхозном месторождении располагаются в экзоконтакте небольшого дайкообразного тела сиенитов с доломитами (рис. 1). Скарновые зоны изучены на большом вертикальном интервале (от горизонта + 450 до горизонта —100 *м*) и по многим разрезам. Мощность их колеблется от 2—4 *м* на нижних горизонтах до 80 *м* в верхней части интрузива. В строении магнезиально-скарновой метасоматической колонки выявлена следующая четкая зональность с резкими, отчетливыми границами между зонами:

1) сиениты;
2) зона шпинелевых скарнов, мощность 0—6 *м*;
3) зона монтичеллитовых скарнов, мощность 2—70 *м*;
4) апопериклазовые бруситовые мраморы, мощность 50—70 *м*;
5) доломиты.

Зона шпинелевых скарнов может отсутствовать, и тогда сиениты непосредственно контактируют с монтичеллитовыми скарнами. Шпинелевые скарны состоят из шпинели (70—75%), содержащей 20—30% железистого компонента; кальцита (25—30%) и небольшого количества пироксена, который, как правило, распределен в скарнах крайне неравномерно. Монтичеллитовые скарны сложены монтичеллитом (60—80%) с общей железистостью 5—9% и кальцитом (20—40%). Бруситовые мраморы, занимающие самую внешнюю зону контактового ореола, относятся к апопериклазовому типу и образовались в результате гидратации периклазовых мраморов. По составу

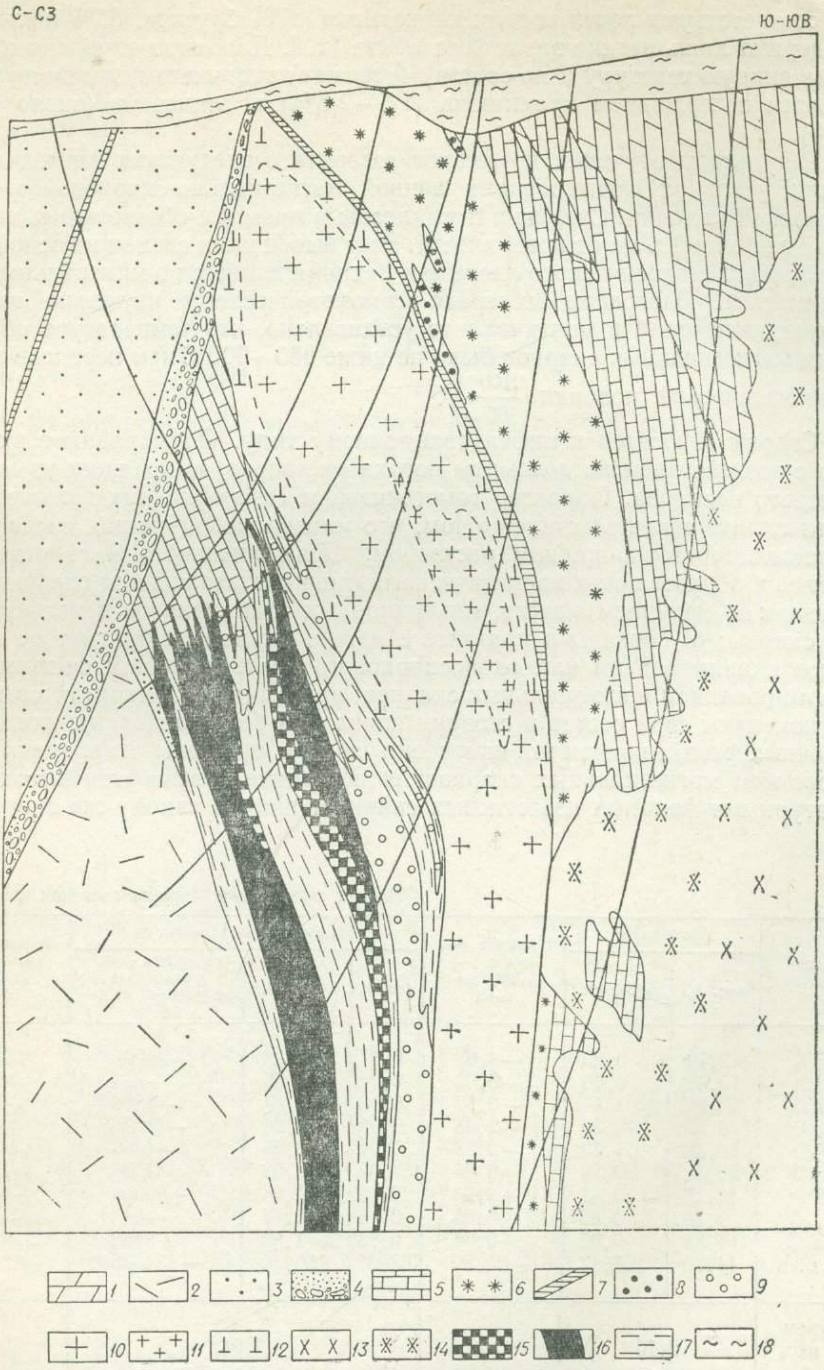


Рис. 1. Геологический разрез через центральную часть Леспромхозного месторождения (по В. И. Синякову, 1960).

1 — доломиты; *2* — кератофиры; *3* — песчаники 0_1; *4* — конгломераты 0_1; *5* — бруситовые апопериклазовые мраморы; *6* — монтичеллитовые скарны; *7* — шпинелевые скарны; *8* — везувиановые скарны; *9* — апомагнезиальные гранато-пироксеновые скарны; *10* — сиениты; *11* — мелкозернистые сиениты; *12* — монцониты; *13* — диориты; *14* — ороговикованные диориты; *15* — сульфидно-магнетитовые руды; *16* — магнетитовые руды; *17* — флогопитовые, флогопитклиногумитовые и другие метасоматиты рудной зоны; *18* — суглинок.

они соответствуют почти чистым пенкатитам (37% брусита, 63% кальцита) и содержат лишь редкие зерна форстерита [10]. Доломиты однородны, имеют массивную текстуру и по составу отвечают почти чистому доломиту с небольшим содержанием кремнезема (1,5—2,5%) и глинозема (около 0,5—0,6%).

Результаты изучения позволяют говорить о следующих термодинамических условиях формирования данной магнезиально-скарновой метасоматической колонки. Скарны и периклазовые мраморы образовались на глубинах не более 1,5 *км* от поверхности. Этот вывод нами сделан на основании реставрации геологического разреза и наличия данных по минеральным парагенезисам. Благодаря минерало-термометрическому изучению газово-жидких включений в монтичеллите установлено, что температура образования магнезиальных скарнов была не ниже 850—900°С при перепаде вдоль метасоматической колонки $\left(\frac{100^\circ}{100\ м}\right)$.

Скарны относятся к инфильтрационному типу. Формирование их связано с воздействием на доломиты потока растворов, выходящих из магматического расплава. Характер гомогенизации газово-жидких включений в монтичеллите свидетельствует о том, что минералообразующая среда была представлена газово-жидким раствором. Принадлежность магнезиальных скарнов к образованиям магматического этапа подтверждается следующими данными: а) наличием апофиз, инъекционных жил сиенитов в магнезиальные скарны; б) сиениты в контакте с магнезиальными скарнами не несут следов скарнирования или околоскарнового преобразования синхронного с формированием магнезиальных скарнов; в) сиениты в приконтактовых зонах изменяют свой состав в сторону появления более основных или более щелочных фаций, причем эти изменения явно сопряжены по времени с образованием магнезиальных скарнов; г) последние замещаются высокотемпературными фациями известковых скарнов, причем такому же скарниро-

Расчет привноса и выноса главных компонен

Компоненты	Доломиты		Привнос (+) вынос (—) *г*/100 *см*³ 6—3	Бруситовый мрамор			Привнос (+), вынос (—) *г*/100 *см*³ 10—3
	вес. %	*г*/100 *см*³		вес. %	*г*/100 *см*³	привнос (+), вынос (—) с учетом мощности	
SiO_2	2,12	5,85	—4,62	0,47	1,23	—26796	+90,04
TiO_2	0,02	0,06	—0,01	0,02	0,05	—58	+0,42
Al_2O_3	0,52	1,44	—0,97	0,18	0,47	—5626	+2,51
Fe_2O_3	0,83	2,29	—2,05	0,09	0,24	—11890	—0,08
FeO	0,48	1,32	—0,77	0,21	0,55	—4466	+3,43
CaO	32,52	89,76	+6,86	37,02	96,62	+39788	+19,40
MgO	18,27	50,43	+8,63	22,63	59,06	+50054	+13,35
K_2O	0,19	0,52	—0,05	0,18	0,47	—290	—0,19
Na_2O	0,35	0,96	+0,94	0,73	1,90	+5462	+1,73
П. п. п.	44,70	123,37	—23,22	38,37	100,15	—134676	—107,61
Объемный вес, *г*	2,76			2,61			
Пористость, %	1,18			2,30			
Мощность зон, *см*				5800			

ванию подвергаются и сиениты. Аналогичные признаки, установленные также в других месторождениях малых глубин [4, 7, 12, 13], служат доказательством формирования магнезиальных скарнов данной фации глубинности, когда магматический расплав полностью не успел еще раскристаллизоваться.

Рассматривая возможные механизмы образования магнезиальных скарнов в контактовых зонах гипабиссальных интрузий, особое внимание следует уделить тепло-и массообмену между интрузией и вмещающими породами. Несомненным является то, что скарновая зона Леспромхозного месторождения была образована в результате действия двух факторов: привноса тепла и вещества в доломиты со стороны интрузии, причем перенос вещества был неотделим от переноса тепла. Именно поступление и распределение тепла и вещества определили здесь форму и размеры скарновой залежи в доломитах.

МАССООБМЕН МЕЖДУ ИНТРУЗИЕЙ И ДОЛОМИТАМИ

Расчеты, проведенные исходя из предположения постоянства объема (табл. 1), показывают, что образование магнезиальных скарнов на месте доломитов сопровождалось значительным привносом со стороны интрузии кремнезема, глинозема, железа и выносом огромных масс CO_2. Ca и Mg в магнезиальных скарнах накапливались в результате местной миграции главным образом за счет переноса во внешние зоны из тыловых зон при замещении магнезиальных скарнов расплавом, хотя полностью отрицать привнос этих компонентов со стороны интрузий нельзя. Одновременно происходило обогащение приконтактовой зоны расплава щелочами (K_2O).

Поступление и распределение вещества в пределах зоны скарнообразования было неодинаково. На центральном участке месторождения, в верх-

Таблица 1

тов при образовании магнезиальных скарнов

Монтичеллитовый скарн			Привнос (+), вынос (—) г/100 см³ 14—3	Шпинелевый скарн			Суммарный привнос (+), вынос (—) при образовании магнезиальных скарнов (+11+15) (кг)
вес. %	г/100 см³	привнос (+), вынос (—) на всю мощность		вес. %	г/100 см³	привнос (+), вынос (—) на всю мощность	
32,07	95,89	+630280	+0,56	1,87	6,41	+224	+630,5
0,16	0,48	+2940	+0,65	0,20	0,71	+260	+3,2
1,32	3,95	+17570	+161,24	47,43	162,68	+64496	+82,1
0,74	2,21	—560	+30,95	9,69	33,24	+12,376	+11,8
1,59	4,75	+24010	+8,90	2,98	10,22	+3560	+27,6
36,51	109,16	+135800	—54,85	10,18	34,91	—21940	+113,8
21,33	63,78	+93450	+15,46	19,21	65,89	+6184	+99,6
0,11	0,33	—1330	—0,32	0,06	0,20	—128	—1,4
0,90	2,69	+12110	—0,69	0,08	0,27	—276	+11,8
5,27	15,76	—753270	—95,72	8,06	27,65	—38288	—791,6
2,99				3,43			
0,99				0,90			
7000				400			

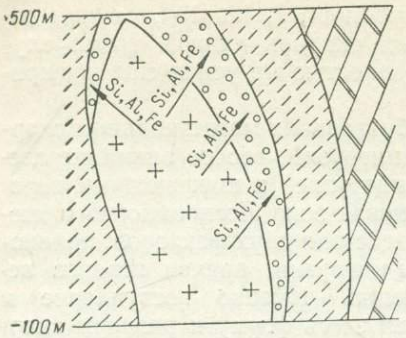


Рис. 2. Принципиальная схема тепломассообмена по модели 1.

них горизонтах, где магнезиальные скарны достигают мощности 70 *м*, через каждые 100 *см*^{2} поверхности контакта интрузии с растворами, поступающими из магмы, приносилось 630 *кг* SiO_2; 82 *кг* Al_2O_3; 39 *кг* Fe_2O_3 + FeO и выносилось 791 *кг* CO_2. На этом же участке, но в более глубоких горизонтах, где скарны имеют мощность не свыше 10 *м*, привнос через площадку в 100 *см*^{2} составлял: SiO_2 — 103 *кг*, Al_2O_3 —8,5, $Fe_2O_3^{общ}$ —11 *кг*, из доломитов выносилось CO_2 107 *кг*.

Поскольку кремний, алюминий и железо могли приноситься только со стороны интрузии, представляет интерес выяснить: является ли источником этих элементов местный магматический расплав, заключенный в той части камеры, на уровне которой происходит образование скарнов, или SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3 привносились из глубинного магматического очага сквозь магматическими растворами? Большинство исследователей — В. А. Жариков, Л. И. Шабынин и др., — рассматривая образование магнезиальных скарнов фации малых глубин, склонны принимать второе предположение, не приводя, правда, в его пользу каких-либо доказательств. Для рассмотрения этого вопроса рассчитаем две элементарные модели.

М о д е л ь 1. Мгновенное вторжение расплава во вмещающие породы по разлому глубокого заложения. Магнезиальные скарны образуются толь-

Таблица 2

Основные расчетные данные по центральному блоку Леспромхозного месторождения

Порода	Площадь, занимаемая породами по разрезам, 10^3 *м*^{3}			Общий объем в центральном блоке, *м*^{3}	Наблюдаемый привнос в магнезиальные скарны, *кг*/*м*^{3}			Наблюдаемый вынос, *кг*/*м*^{3}		Общий привнос на весь центральный блок, 10^6 *т*	Общий вынос на весь центральный блок, 10^6 *т*
	V	VI	VII		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O+Na_2O	CO_2		
Сиениты	80	50,2	42,3	$10{,}2\cdot10^6$							
Шпинелевые скарны	0,8	1	0,16	$0{,}14\cdot10^6$	5,6	1612	398,5	10,1	957,2	0,3	0,014
Монтичелли-товые скарны	20,3	28,5	17,4	$4{,}27\cdot10^6$	900,4	25,1	33,5	1,9	1076	4,09	0,46
Бруситовые мраморы	36,4	32,2	60	$7{,}11\cdot10^6$	12,3	4,7	7,9	—	232	0,18	1,65
										4,57	2,25

Примечание. Расстояние между V — VI разрезами равно 100 *м*, между VI — VII — 80 *м*. Суммарная площадь контакта $11\cdot10^4$ *м*^{2}.

ко за счет привноса Si, Al и Fe растворами непосредственно из расплава при постоянстве его объема и отсутствии массообмена с нижними объемами (рис. 2).

Расчет ведется для центрального блока, заключенного между V—VII геологическими разрезами. Длина блока 180 *м*; по вертикали он ограничен горизонтами + 500 и —100 *м*. Центральный блок по отношению ко всему месторождению составляет 1/6 часть. Необходимые для расчета данные приведены в табл. 2. Последовательность расчета следующая:

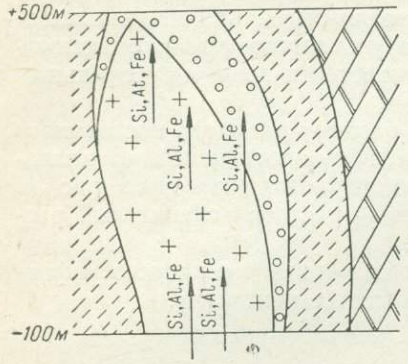


Рис. 3. Принципиальная схема тепломассообмена по модели 2.

а) весовые содержания компонентов SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3 сиенита умножением на объемный вес переводятся в граммы на объем (*г*/100 *см*^{3}), а затем в килограммы на кубический метр;

б) вычисляют общее количество компонента в блоке, умножая числа графы 3 на объем, занимаемый сиенитами;

в) аналогичным образом вычисляется привнос SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3 в магнезиальные скарны. Значение привноса из табл. 2, графы 5, 6, 7 умножаются на объемы, занимаемые соответствующим скарном, а затем суммируются результаты, полученные по каждой зоне.

При расчете предусмотрены два возможных случая: а) первичный расплав имел состав сиенита и б) расплав был кислого (гранодиоритового) состава (средний по Дэли). Сопоставления полученных результатов расчета

Таблица 3

Расчет обмена веществом между изолированной интрузией и доломитами (модель I)

Сиенитовый состав интрузии

Окислы	Сиенитовый расплав				Наблюдаемый привнос в магнезиальные скарны, *т*			Колич. вещества, оставшееся в расплаве после выноса, *т*
	вес. %	*г*/100 *см*^{3}	*кг*/*м*^{3}	в блоке, *т*	шпинелевый скарн	монтичеллитовый скарн	всего по блоку	
SiO_2	55,28	149,25	1492,5	$15{,}2\cdot10^6$	$0{,}001\cdot10^6$	$3{,}84\cdot10^6$	$3{,}84\cdot10^6$	$11{,}36\cdot10^6$
Al_2O_3	18,44	49,79	497,9	$5{,}1\cdot10^6$	$0{,}23\cdot10^6$	$0{,}11\cdot10^6$	$0{,}34\cdot10^6$	$4{,}76\cdot10^6$
Fe_2O_3	6,15	16,55	165,5	$1{,}7\cdot10^6$	$0{,}06\cdot10^6$	$0{,}14\cdot10^6$	$0{,}20\cdot10^6$	$1{,}50\cdot10^6$

Гранодиоритовый состав интрузии

Окислы	Гранодиоритовый расплав (по Дэли)				Наблюдаемый привнос в магнезиальные скарны, *т*	Количество вещества, оставшееся в расплаве после выноса компонентов в зону скарнообразования, *т*
	вес. %	*г*/100 *см*^{3}	*кг*/*м*^{3}	в блоке, *т*		
SiO_2	65,01	175,53	1755,3	$17{,}90\cdot10^6$	$3{,}84\cdot10^6$	$14{,}06\cdot10^6$
Al_2O_3	15,94	43,06	430,6	$4{,}39\cdot10^6$	$0{,}34\cdot10^6$	$4{,}05\cdot10^6$
Fe_2O_3	4,68	12,64	126,4	$1{,}29\cdot10^6$	$0{,}20\cdot10^6$	$1{,}09\cdot10^6$

(табл. 3) с геологическими данными показывают, что после выноса из расплава необходимого для образования магнезиальных скарнов количества SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3 в обоих случаях расплав настолько обедняется этими компонентами (особенно глиноземом и железом), что даже при допущении поступления новых порций расплава, компенсирующих убыль вещества, он будет существенно отличаться по составу от тех пород, с которыми в настоящее время контактируют магнезиальные скарны. В случае сиенитового состава интрузии остаточный расплав по содержанию SiO_2 и Al_2O_3 будет приближаться к составу нефелинита или ийолита, а в случае гранодиоритового — к составу диабаза, но в обоих случаях он будет очень сильно обеднен железом. Таким образом, данной моделью нельзя удовлетворительно объяснить наблюдаемый на месторождении привнос вещества в зону магнезиальных скарнов.

М о д е л ь 2. Мгновенное вторжение по разлому расплава постоянного объема, но внутри магматического тела существует непрерывный вертикальный приток вещества растворами из глубинного магматического очага (рис 3). Процесс идет по схеме: магматический расплав + раствор→сиенитовый расплав + растворы, выделяющиеся в доломиты.

Образование сиенитов по этой модели тесно связано с процессом формирования магнезиальных скарнов в доломитовых контактах.

Таблица 4

Расчет массообмена между интрузией и доломитами в случае внешнего притока вещества (модель 2)

Окислы	Содержание в блоке, *m*		Наблюдаемый привнос в магнезиальные скарны, *m*	Суммарное количество вещества (2+3), *m*	Предполагаемый привнос растворами, *m*
	гранодиоритовый расплав	сиенит			
SiO_2	$17{,}90 \cdot 10^6$	$15{,}2 \cdot 10^6$	$3{,}84 \cdot 10^6$	$19{,}04 \cdot 10^6$	$+1{,}14 \cdot 10^6$
Al_2O_3	$4{,}39 \cdot 10^6$	$5{,}1 \cdot 10^6$	$0{,}34 \cdot 10^6$	$5{,}44 \cdot 10^6$	$+1{,}05 \cdot 10^6$
Fe_2O_3	$1{,}29 \cdot 10^6$	$1{,}7 \cdot 10^6$	$0{,}20 \cdot 10^6$	$1{,}90 \cdot 10^6$	$+0{,}61 \cdot 10^6$

Сопоставляя рассчитанные количества SiO_2, Al_2O_3 и $Fe_2O_3^{общ}$, содержащиеся в гранодиоритовом расплаве (табл. 4, графа 1) с суммарными количествами этих же компонентов в сиенитах и магнезиальных скарнах (табл. 4, графа 4), обнаруживаем значительную разницу, которую, согласно принятой модели, можно компенсировать дополнительным притоком извне. Для SiO_2 он составляет $1{,}14 \cdot 10^6$ *т*, для Al_2O_3 — $1{,}05 \cdot 10^6$, для $Fe_2O_3^{общ}$ $0{,}61 \cdot 10^6$ *т* (см. табл. 4, графу 5). Основной источник дополнительного вещества логично видеть в растворах, поднимающихся по разлому и расплаву из глубинного магматического очага в течение всего периода формирования скарнов. Эти растворы, проникая через гранодиоритовый расплав, обогащают его щелочами, алюминием и железом, превращая в расплав сиенитового состава. В то же время из расплава во вмещающие породы выделяются газоводные растворы, вынося необходимые для образования магнезиальных скарнов SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3.

Таким образом, из двух рассмотренных моделей возможного источника вещества при магнезиально-скарновых процессах наиболее приемлемой является модель 2. Она представляет собою открытую для вертикального тепломассообмена систему.

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МАГНЕЗИАЛЬНО-СКАРНОВЫХ ПРОЦЕССОВ

Расчет тепла, затраченного на образование магнезиальных скарнов и периклазовых мраморов

Чтобы в контактовой зоне интрузии начались метаморфические реакции, доломиты необходимо предварительно нагреть до 800°, т. е. на 700°, если первоначальную температуру пород на глубине 1,5 *км* в случае повышенного геотермического градиента принять за 100°. Если же теплоемкость доломитов при средних температурах равна 0,25 *кал/г·град*, для нагрева их нужно затратить $0{,}25 \times 700 = 175$ *кал/г*. Для нагревания 1 $м^3$ доломитов на 700° затраты тепла будут $2\,800\,000 \times 175 = 4{,}9 \cdot 10^5$ *ккал*. Поскольку в центральном блоке объем, занимаемый магнезиальными скарнами и апопериклазовыми бруситовыми мраморами составляет $11{,}52 \cdot 10^6$ $м^3$, общее количество тепла, затраченное на нагрев этого объема пород, будет $4{,}9 \cdot 10^5 \times 11{,}52 \cdot 10^6 = 56{,}45 \cdot 10^{11}$ *ккал*. Конечно, это минимальное количество тепла, так как не учитывается энергия, идущая на нагрев пород, лежащих за зоной контактового метаморфизма.

Теплота реакции дедоломитизации. Периклазовые мраморы образуются в результате термальной диссоциации доломитов по следующей реакции:

$$\underset{\text{доломит}}{CaMg(CO_3)_2} = \underset{\text{периклазовый мрамор}}{MgO + CaCO_3} + \uparrow CO_2.$$

Диссоциация идет с поглощением тепла при температуре 800°С (1073°К).

Определяем H_{298}

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{MgO} + \Delta H^\circ_{CaCO_3} + \Delta H^\circ_{CO_2} - \Delta H^\circ_{CaMg(CO_3)_2} = +29{,}66 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H^\circ_{1073} = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{1073} \Delta C_p dT.$$

Определяем ΔC_p реакции как функцию температуры $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT - \Delta cT^{-2}$, где Δa, Δb, Δc представляют алгебраические суммы коэффициентов a, b, c в уравнениях теплоемкости фаз [8, табл. 9].

$$\Delta C_p = (10{,}18 + 24{,}98 + 10{,}55 - 46{,}27) +$$
$$+ (1{,}74 + 5{,}25 + 2{,}16 - 14{,}60) \cdot 10^{-3}T -$$
$$- (1{,}48 + 6{,}20 + 2{,}04 - 11{,}56) \cdot 10^5 T^{-2} =$$
$$= -0{,}56 + (-5{,}45) \cdot 10^{-3}T - (-1{,}84) \cdot 10^5 T^{-2}.$$

$$\Delta H_{1073} = \Delta H^0_{298} + \Delta a(T - 298) + \Delta B \frac{T^2 - 298^2}{2} -$$
$$- \Delta c\left(\frac{1}{298} = \frac{1}{T}\right).$$

Для облегчения расчетов воспользуемся табл. 5 [8].

$$\Delta H_{1073} = +29660 - 0{,}56 \cdot 775 + (-5{,}45) \cdot 531{,}39 -$$
$$- (-1{,}84) \cdot 242{,}21 = 27{,}78 \text{ ккал/моль}.$$

Таким образом, для образования 1 моля периклаза при температуре 800° необходимо затратить 27,78 *ккал* тепла; 1 $м^3$ периклазового мрамора содержит 0,3 $м^3$ периклаза и 0,7 $м^3$ кальцита. При объемном весе периклаза $3\,580\,000 \times 0{,}3 = 1\,074\,000$ *г* или 26 850 молей. Следовательно, чтобы 1 $м^3$ доломита превратить в периклазовый мрамор, нужно затратить $27{,}78 \times 26\,850 = 7{,}46 \cdot 10^5$ *ккал*.

Затраты тепла на превращение доломитов в периклазовые мраморы в пределах всего центрального блока будут составлять:

$$7{,}46 \cdot 10^5 \times 11{,}52 \cdot 10^6 = 85{,}94\ 10^{11}\ \textit{ккал}.$$

Тепловой эффект реакции образования монтичеллитовых скарнов по периклазовым мраморам при температуре 900°С (1173°К) рассчитаем по уравнению:

$$\underset{\text{периклазовый}}{MgO} + \underset{\text{мрамор}}{CaCO_3} + SiO_2 = \underset{\text{монтичеллит}}{CaMg\,SiO} + \overset{\uparrow}{\overline{CO}}_2.$$

Предварительно определим ΔH°_{298} реакции

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{CaMgSiO_4} + \Delta H^0_{CO_2} - \Delta H^0_{MgO_3} -$$
$$- \Delta H^0_{CaCO_3} - \Delta H^0_{SiO_2};$$
$$\Delta H^0_{298} = -528{,}7 - 94{,}05 + 143{,}84 + 288{,}45 +$$
$$+ 205{,}4 = + 14{,}94\ \textit{ккал/моль}.$$

Найдем ΔC_p реакции как функцию температуры

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT - \Delta cT^{-2} = (34{,}54 + 10{,}55 -$$
$$- 10{,}18 - 24{,}98 - 14{,}98) + (9{,}21 + 2{,}16 -$$
$$- 1{,}74 - 5{,}25 - 1{,}95) \cdot 10^{-3}T - (6{,}18 + 2{,}04 -$$
$$- 1{,}48 - 6{,}20 - 4{,}29) \cdot 10^5 \cdot T^{-2} = -5{,}05 +$$
$$+ 2{,}43 \cdot 10^{-3}T - (-3{,}12) \cdot 10^5 T^{-2}.$$

$$\Delta H_{1173} = + 14940 - 5{,}05\,(T - 298) + \frac{2{,}43 \cdot 10^{-3}}{2} \rightarrow$$

$$\rightarrow (T^2 - 298^2) + 3{,}12 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right).$$ Воспользуемся табл. 5 [8].

$$\Delta H_{1173} = + 14940 - 5{,}05 \cdot 875 + 2{,}43 \cdot 643{,}7 +$$
$$+ 3{,}12 \cdot 250{,}15 = + 12{,}866\ \textit{ккал/моль}.$$

Таким образом, для образования 1 моля монтичеллита при температуре 900° нужно затратить 12,87 *ккал* тепла; 1 $м^3$ монтичеллитового скарна содержит 0,8 $м^3$ монтичеллита; при объемном весе последнего 3,0 это соответствует $2{,}4 \cdot 10^6$ *г* или 15385 молям. Следовательно, для образования 1 $м^3$ монтичеллитового скарна потребуется $12{,}87 \times 15385 = 1{,}98 \cdot 10^5$ *ккал* тепловой энергии, а для образования монтичеллитовых скарнов в пределах всего центрального блока — $1{,}98 \cdot 10^5 \times 4{,}27 \cdot 10^6 = 8{,}45 \cdot 10^{11}$ *ккал*.

Тепловой эффект образования шпинелевого скарна определить невозможно из-за отсутствия термодинамических параметров шпинели. Поскольку шпинелевые скарны составляют не более 3% от всего объема магнезиально-скарновых пород, это не будет сильно влиять на общий тепловой баланс.

Получив данные по количеству тепла, затраченного на образование периклазовых мраморов и монтичеллитовых скарнов, можно рассчитать общее количество тепла, аккумулированного в зоне скарнов, для всего центрального блока

$$Q_1 = 56{,}45 \cdot 10^{11} + 85{,}94 \cdot 10^{11} + 8{,}45 \cdot 10^{11} =$$
$$= 150{,}84 \cdot 10^{11}\ \textit{ккал}.$$

Тепловой запас изолированной интрузии

Общий тепловой запас остывающей магмы складывается главным образом из трех видов тепла, выделяемого:

а) магмой в докристаллизационный период;

б) экзотермическими фазовыми реакциями в период кристаллизации расплава;

в) при остывании интрузии в послекристаллизационный период.

Поскольку магнезиальные скарны образуются, как указывалось выше, в магматический этап, то при магнезиально-скарновых процессах могут использоваться только два первых вида тепла — перегрев магмы и скрытая теплота кристаллизации.

Если принять температуру гранодиоритовой магмы за 1200°, а начала кристаллизации за 1000°, то при остывании расплава до начала кристаллизации выделится тепла:

$$Q_2' = \overline{C}_p m (T_2 - T_1),$$

где $\overline{C}_p$ — удельная теплоемкость гранитного расплава = 0,250 *кал/г·град*; $m = \sigma V$ — масса расплава; V — объем ($10{,}2 \cdot 10^{12}$ *см*); σ — плотность гранитного расплава, равная 2,2 *г/см*^{3}; $T_1 = 1200$°C — начальная температура расплава; $T_2 = 1000$°C — конечная температура расплава (температура начала кристаллизации).

$$Q_2' = 0{,}25 \times 2{,}2 \times 10{,}2 \cdot 10^{12} \times (1000 - 1200) =$$
$$= 11{,}22 \cdot 10^{11} \text{ ккал}.$$

Скрытая теплота кристаллизации расплава определяется формулой

$$Q_2'' = \lambda \cdot m,$$

где λ — удельная теплота кристаллизации гранита; $\lambda = 90$ *кал/град*; σ — плотность гранита 2,6 *г/см*^{3}.

Тогда

$$Q_2' = 90 \times 2{,}6 \times 10{,}2 \cdot 10^{12} = 23{,}87 \cdot 10^{11} \text{ ккал}.$$

Таким образом, общее количество тепла, выделяющееся из изолированного объема интрузии в докристаллизационный период и в период ее кристаллизации, составит:

$$Q_2^{\text{общ}} = Q_2' + Q_2'' = 11{,}22 \cdot 10^{11} + 23{,}87 \cdot 10^{11} =$$
$$= 35{,}09 \cdot 10^{11} \text{ ккал}.$$

По источнику энергии в магнезиально-скарновых процессах, подобно источнику вещества, можно рассмотреть две модели.

М о д е л ь 1. Магнезиально-скарновые процессы совершаются за счет энергии, выделяемой замкнутым объемом интрузии, причем вертикальный приток тепла отсутствует.

Рассчитанный выше тепловой запас изолированного объема интрузии составляет $35{,}09 \cdot 10^{11}$ *ккал*, т. е. менее 1/4 тепла, необходимого для образования магнезиальных скарнов ($150{,}84 \cdot 10^{11}$ *ккал*). Этого тепла не хватает даже на прогрев вмещающих пород до температуры 800° ($56{,}45 \cdot 10^{11}$ *ккал*), т. е. до начала метаморфических реакций. Поэтому данную модель для объяснения энергетики магнезиально-скарновых процессов принять нельзя.

М о д е л ь 2. Существует непрерывное поступление тепла в магматическое тело, приносимое растворами из глубинного магматического очага.

Расчет второй модели требует введения новых параметров процесса, а именно: а) растворимости породообразующих элементов (Si, Al, Fe и др.), подверженных наиболее интенсивному перераспределению (привнос —

вынос) при процессах скарнообразования; б) плотности флюида, его температуры. В частности, примем, что нагрев вмещающих горных пород до уровня начала реакций термального разложения доломитов и процессов скарнообразования осуществляется за счет флюида, выделяемого из интрузии и нагретого до 1000°; перегрев флюида 100°; флюид представляет собой паро-газовую среду с растворенными в ней щелочами, кремнеземом, глиноземом, железом и другими компонентами. Не зная точно проницаемости пород в момент внедрения интрузии и гидродинамических особенностей системы интрузия — вмещающие породы, расчет объема отработанного флюида приблизительно можно оценить по количеству перенесенного вещества. Суммарное количество вещества, привнесенного при скарнировании центрального блока месторождения (см. табл. 2), составляет $4{,}57 \cdot 10^6$ *т*, а вынос — $2{,}25 \times \times 10^6$ *т*. Экспериментально установлено, что надкритическая фаза воды при высоких температурах и давлениях является очень сильным растворителем не только углекислоты, но и целого ряда металлов и их соединений. Н. И. Хитаров, Ф. В. Сыромятников и др. экспериментально показали, что растворимость кремнезема в жидкой фазе при 400° и давлении 100 *атм* достигает 700 *мг/л* и зависит от щелочности растворов. Большое количество железа переносится в виде хлористых соединений в парообразном состоянии [5]. Поэтому растворимость 700 *мг/л* можно принять как наиболее вероятную. Тогда для переноса $4{,}57 \cdot 10^6$ *т* вещества, необходимого для образования магнезиальных скарнов, понадобится $6{,}53 \cdot 10^{12}$ *л* флюида. Используя таблицы теплофизических свойств газов и жидкостей [2], пересчитаем объемные количества флюида и весовые при 1000° и давлении 1000 *атм*, имея в виду, что основную часть флюида составляет водяной пар. Удельный объем флюида при этих условиях равен 0,005837 *м*^{3}*/кг* [2]. Это позволяет рассчитать вес 1 *л* = 0,171 *кг*. Для переноса $4{,}57 \cdot 10^6$ *т* вещества потребуется $6{,}53 \cdot 10^{12}$ *л*, $0{,}171 = 1{,}12 \cdot 10^{12}$ *кг* флюида.

Учитывая перегрев флюида, определим количество тепла и растворенного вещества, которое способен перенести флюид за все время процесса:

$$Q_{\text{общ}} = V_1 \cdot C_v + V_2 \cdot E,$$

где V_1 — вес перенесенного вещества, *кг*; C_v — теплоемкость солей при перегреве на 100° (0,200 *кал/град* × 100 × 1000), равная 20 *ккал/кг*; V_2 — вес флюида; *кг*; E — теплосодержание флюида при перегреве на 100° — 75,2 *ккал/кг* [2].

$$Q_{\text{общ}} = 4{,}57 \cdot 10^9 \times 20 + 1{,}12 \cdot 10^{12} \times 75{,}2 =$$

$$= 843{,}1 \cdot 10^{11} \text{ ккал}.$$

При расчетах баланса тепла нужно учитывать также вынос тепла вместе с выносимыми углекислотой и некоторыми солями. Из табл. 2 видно, что вынос вещества из зоны скарнообразования составлял примерно $2{,}25 \cdot 10^6$ *т*, т. е. половину от привнесенного вещества; условно можно принять, что в тепловом балансе половина тепла ($75{,}4 \cdot 10^{11}$ *ккал*) оказалась вынесенной растворами, обусловившими этот вынос вещества.

При таком условном подсчете общего энергетического баланса количество тепла, привнесенное флюидом и растворенными в нем солями ($843{,}1 \cdot 10^{11}$ *ккал*), почти в 4 раза больше тепла, аккумулированного в результате реакций в зоне скарнообразования и вынесенного из этой зоны растворами ($226{,}2 \cdot 10^{11}$ *ккал*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ПОРОД МАГНЕЗИАЛЬНО-СКАРНОВОЙ ЗОНЫ

Теплофизические свойства магнезиальных скарнов только начинают изучаться. Для магнезиально-скарновой зоны Леспромхозного месторождения нами впервые произведены измерения удельной теплоемкости ($\overline{C_p}$, *кал/г · град*), температуропроводности (a, *см²/сек*), теплоты растворения горных пород в плавиковой кислоте (40%) при комнатной температуре (H, *кал/см³*) и плотности пород (σ, *г/см³*). Рассмотрим кратко результаты этих измерений, представленные на рис. 4 и в табл. 5.

Теплоемкость горных пород. По разрезу скарновой зоны (см. рис. 4) наблюдается некоторое возрастание величины теплоемкости в области монтичеллитовых скарнов, причем это возрастание $\overline{C_p}$ тяготеет к контактам скарнов с бруситовыми мраморами и со шпинелевыми породами. Профиль теплоемкости по разрезу скарновой зоны имеет много максимумов, но все отклонения колеблются около общего среднего уровня $\overline{C_p}$, равного 0,290—0,300 *кал/г·град*.

Типичным примером увеличения теплоемкости скарнов на контакте со шпинелевыми породами является разрез по скв. 393. Здесь на глубине 153 *м* теплоемкость монтичеллитовых скарнов равна 0,250 *кал/г·град*, а на глубине 202 *м*, т. е. ближе к контакту со шпинелевой зоной, она увеличивается до 0,377 *кал/г·град* (приращение $\overline{C_p}$ составляет 0,130 *кал/г·град*. В этом же направлении возрастает и плотность скарнов до 3,04 *г/см³*. На глубине 252 *м* теплоемкость скарнов по этому разрезу равна в среднем 0,300 *кал/г ·град*. Аномальная величина C_p для монтичеллитовых скарнов 0,516 *кал/г ·град* получена на глубине 120 *м* (скв. 550).

Теплопроводность горных пород. Средние величины теплопроводности горных пород по разрезу скарновой зоны составляют $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ *кал/см · сек · град* с колебаниями от 3 до 11 единиц. В наиболее мощной зоне скарнов теплопроводность неравномерна. По разрезу скв. 550 скарны характеризуются повышенными величинами λ (до $10 \cdot 10^{-3}$), это наблюдается в интервале глубин 22—30 *м*. Начиная с глубины 30 и до 100 *м* отмечается зона пониженных значений теплопроводности ($5 \cdot 10^{-3}$). На глубине 100—150 *м* величина λ снова несколько возрастает (до $7 \cdot 10^{-3}$) (см. рис. 4). Зона шпинелевых скарнов на профиле величин теплопроводности ничем не выделяется.

Локальные возрастания коэффициента теплопроводности по разрезу скарновой зоны объясняются, по-видимому, вторичными изменениями скар-

Таблица 5

Теплофизические свойства горных пород зоны магнезиальных скарнов Леспромхозного месторождения

Порода	Количество образцов	Плотность, *г/см³*	Теплоемкость, *кал/г·град*	Теплопроводность $\lambda \cdot 10^3$, *кал/см·град·сек*	Температуропроводность $a \cdot 10^3$, *см²/сек*	Теплота растворения, *кал/см³*
Сиениты	1	2,70	0,249	6,06	9,03	4990
Шпинелевые скарны	9	3,33 — 3,46	0,268—0,353	3,11—10,35	3,07—11,45	628 — 780
Монтичеллитовые скарны	15	2,88 — 3,04	0,213—0,428	3,02—11,5	2,13—11,50	3880 — 5980
Бруситовые мраморы	2	2,63 — 2,71	0,330—0,376	6,23—6,96	6,96—7,03	885 — 1012
Доломиты	1	2,86	0,254	7,09	9,72	700

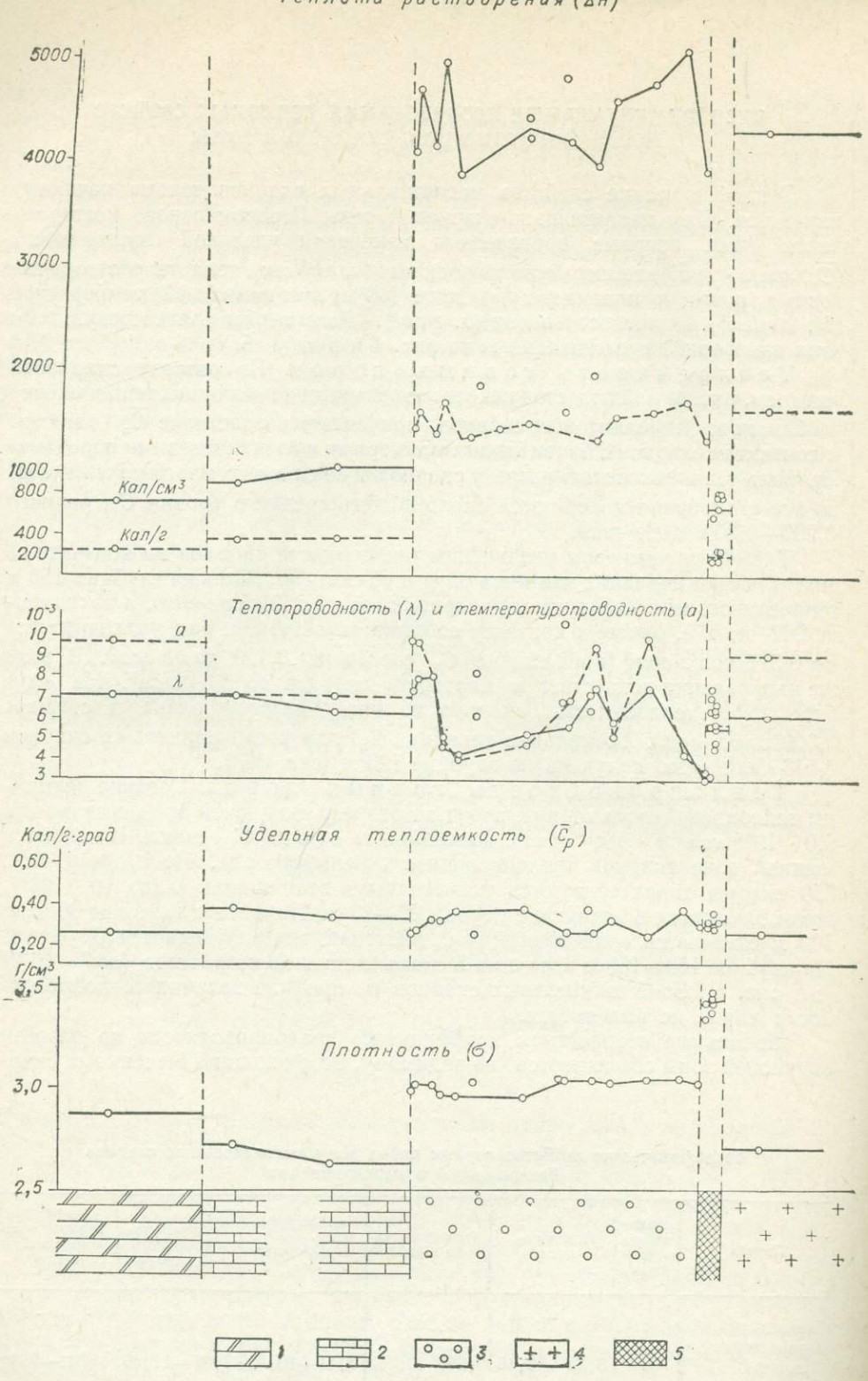


Рис. 4. Теплофизические свойства пород зоны магнезиальных скарнов Леспромхозного месторождения.

1 — доломит; *2* — бруситовый мрамор; *3* — монтичеллитовый скарн; *4* — сиенит; *5* — шпинелевый скарн.

нов: серпентинизацией и хлоритизацией. В большинстве случаев теплопроводность неизмененных скарнов выше, чем измененных.

Температуропроводность горных пород. По абсолютным величинам коэффициент температуропроводности магнезиальных скарнов изменяется от 2 до $11 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2}/*сек*. Характер качественных особенностей изменений температуропроводности пород по разрезу зоны аналогичен изменениям теплопроводности пород.

Теплоты растворения горных пород. Измерение теплот растворения горных пород во фтористоводородной кислоте позволило получить относительные энергетические характеристики отдельных зон магнезиально-скарновой метасоматической колонки. По величинам теплот растворения породы четко разделяются на зоны, соответствующие типам скарнов. Наиболее характерным при этом является возрастание величин теплот растворения скарнов по мере приближения их к контакту с интрузией. Иными словами, магнезиально-скарновый процесс обладает значительной эндотермичностью. Приращение величины теплоты растворения у скарнов по сравнению с теплотами растворения доломитов составляет около 5000 *кал*/*см*^{3}.

Несколько необычны значения теплот растворения шпинелевых скарнов. Они как бы не укладываются в общую последовательность эндотермического эффекта магнезиального скарнирования. Это объясняется тем, что шпинель почти не растворима в плавиковой кислоте и теплота растворения шпинелевых скарнов определяется поэтому теплотой растворения содержащегося в скарнах кальцита.

Вычисления относительных тепловых эффектов реакций образования магнезиальных скарнов (см. табл. 5) дают возможность повторить расчеты необходимого количества тепла для формирования магнезиально-скарновой метасоматической колонки, основываясь уже на эмпирических данных. Нужно отметить, что методика определения тепловых эффектов различных превращений при помощи сравнения теплот растворения широко используется в силикатной технологии [15]. Нами найдено, что преобразование доломита в апопериклазовый мрамор сопровождается поглощением около 300 *кал* тепла на 1 *см*^{3} породы; дальнейшее образование монтичеллитовых скарнов требует затрат еще около 4000 *кал*/*см*^{3}. Исходя из этого, подсчитаем общее количество тепла, которое потребуется на преобразование всего объема пород для центрального блока. Оно складывается из тепла, затраченного

а) на образование периклазового мрамора

$$Q_1 = 11{,}52 \cdot 10^{6*} м^3 \times 300000 = 34{,}56 \cdot 10^{11} \text{ ккал},$$

б) монтичеллитовых скарнов по периклазовым мраморам

$$Q_2 = 4{,}27 \cdot 10^6 м^3 \times 4000000 = 170{,}8 \cdot 10^{11} \text{ ккал}.$$

Общее количество тепла с учетом предварительного нагрева всего блока пород на 700° составит

$$Q_{общ} = 56{,}45 \cdot 10^{11} + 34{,}56 \cdot 10^{11} + 170{,}8 \cdot 10^{11} = 261{,}81 \cdot 10^{11} \text{ ккал}.$$

---

* $V = 11{,}52 \cdot 10^6$ $м^3$ — объем периклазовых мраморов, равный $(7{,}11 + 4{,}27 + 0{,}14) \cdot 10^6$ $м^3$ объему, занимаемому бруситовыми мраморами, плюс объем, занимаемый в настоящее время магнезиальными скарнами.

Сравнивая результаты аналитических ($150{,}8 \cdot 10^{11}$ *ккал*) и эмпирических ($262{,}81 \cdot 10^{11}$ *ккал*) расчетов тепловой энергии магнезиально-скарнового процесса, видим, что расхождение между ними немногим более 40%.

ГЕОЛОГОФИЗИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНОВ

Полученные теплофизические характеристики пород магнезиально-скарновой зоны Леспромхозного месторождения и детальные геолого-минералогические исследования скарнов позволяют поставить вопрос о длительности процесса скарнообразования на месторождении (рис. 5). Расчет продолжительности формирования магнезиальных скарнов может быть сделан с помощью учета баланса вещества и энергетического анализа.

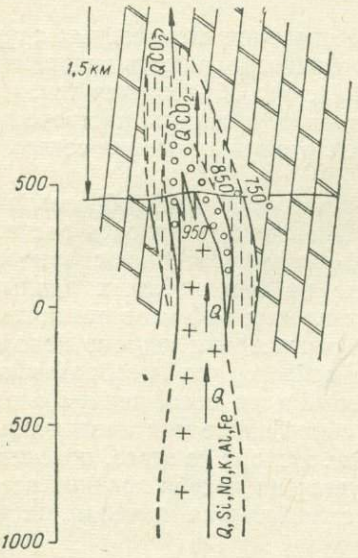


Рис. 5. Принципиальная схема модели наиболее вероятного механизма образования магнезиальных скарнов Леспромхозного месторождения.

Выше было показано, что процесс формирования зоны магнезиальных скарнов мощностью 70 *м* на месте доломитов сопровождался привносом со стороны интрузии через поверхность контакта в 100 $см^2$ SiO_2 — 630 *кг*, Al_2O_3 — 82 *кг*, $Fe_2O_3^{общ}$ — 39 *кг*, т. е. 751 *кг* вещества. Для переноса этого количества вещества при растворимости 700 *мг/л* требуется 751 000 000 *мг*: $:700 = 1{,}07 \cdot 10^6$ *л* флюида.

За минимальную проницаемость доломитов примем 0,1 *мд* (0,0001 *д*). Она обеспечит пропускание через площадку в 100 $см^2$ за 1 *сек* V — $см^3$ флюида.

$$V = K\frac{\Delta P \cdot F}{L\mu},$$

где K — коэффициент проницаемости доломитов (0,0001 *д*); ΔP — перепад давления от тыловой к передней границе зоны скарнов 1000 *атм* из расчета, что давление флюида составляет около 1400 *атм*, а внешнее давление было равно литостатическому, т. е. 400 *атм*; F — площадь поперечного сечения (100 $см^2$); L — мощность зоны скарнов (7000 *см*); μ — вязкость жидкости при 900° (0,1 *спз*),

$$V = 0{,}0001\frac{1000 \times 100}{7000 \times 0{,}1} = 0{,}014\ см^3/сек \text{ или } 14 \cdot 10^{-6} л/сек.$$

Тогда для прохождения всего необходимого количества флюида ($1{,}07 \times \times 10^6$) потребуется $1{,}07 \cdot 10^6 : 14 \cdot 10^{-6} = 7{,}6 \cdot 10^{10}$ *сек*, или $7{,}6 \cdot 10^{10} : 3{,}15 \cdot 10^7 =$ $=$ 2400 лет.

Нужно сказать, что полученное расчетом время формирования магнезиальных скарнов (2400 лет) является максимальным, так как оно рассчитано для условий минимальной проницаемости пород (0,1 *мд*). В действительности же проницаемость вмещающих пород была значительно выше и менялась на протяжении всего процесса. При нагревании до уровня начала метаморфических реакций проницаемость пород в связи с повышением

температуры имела тенденцию к медленному росту. В результате начавшегося термального разложения доломитов на периклаз и кальцит и значительного выноса CO_2 происходило резкое увеличение пористости. Простые расчеты показывают, что за счет выноса двуокиси углерода и, следовательно, дефекта масс пористость пород увеличилась на 25%. Резкое возрастание ее вызвало и резкое возрастание проницаемости. В работе В. Н. Кобрановой [6] указывается, что при пористости 25% проницаемость пород составляет 10 *д*. Во время формирования магнезиальных скарнов пористость и, следовательно, проницаемость значительно уменьшились, но они все же были много выше, чем мы принимаем в расчетах.

Проведем расчет длительности образования магнезиальных скарнов, исходя из теплового баланса процесса и условий теплопереноса. В рассматриваемом случае перенос тепла осуществлялся теплопроводностью (кондукцией) с помощью переноса нагретой жидкости (конвекцией) и совместным действием этих механизмов. Расчеты проведены для столба магнезиальных скарнов и бруситовых мраморов площадью 100 $см^2$. Подсчитаем количество тепла, необходимое для метаморфических реакций, исходя из экспериментальных материалов (см. табл. 5). Данные объемов возьмем из табл. 1. бруситовые мраморы 100 $см^2 \times 5800$ $см = 0{,}58$ $м^3$; монтичеллитовые скарны 100 $см^2 \times 7000$ $см = 0{,}7$ $м^3$. Затраты тепла на преобразование соответственно равны 300—4000 $кал/см^3$. Суммарные затраты тепла на преобразование доломитового столба с основанием 100 $см^2$ в магнезиальные скарны и бруситовые мраморы составят:

$$Q = 58 \cdot 10^4 \times 300 + 70 \cdot 10^4 \times 4000 =$$
$$= 2{,}97 \cdot 10^6 \ ккал.$$

Тепло прогрева пород до начала реакций равно $(0{,}58 + 0{,}70) \times \times 4{,}9 \cdot 10^5$* $= 6{,}27 \cdot 10^5$ *ккал*. Тепло, вынесенное из зоны скарнообразования (половина тепла реакций) составляет $1{,}5 \cdot 10^6$ *ккал*.

Таким образом, суммарные затраты тепла на преобразование доломитов в пределах столба с основанием 100 $см^2$ будет $2{,}97 \cdot 10^6 + 0{,}627 \cdot 10^6 + 1{,}5 \cdot 10^6 = 5{,}1 \cdot 10^6$ *ккал*.

При расчете теплопереноса конвекцией (с паро-газовым флюидом) воспользуемся цифрами переноса, полученными ранее. Как было рассчитано выше, через площадку в 100 $см^2$ при проницаемости доломитов 0,1 *мд* за 1 *сек* проходит $14 \cdot 10^{-6}$ флюида ($14 \cdot 10^{-6} \times 0{,}171 = 2394 \cdot 10^{-9}$ *кг*), который переносит $2394 \cdot 10^{-9} \times 75{,}2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ *ккал* тепла. Для переноса $5{,}1 \cdot 10^6$ *ккал* тепла, необходимого для скарнирования, потребуется время $5{,}1 \cdot 10^6 : 1{,}8 \cdot 10^{-4} = 2{,}83 \cdot 10^{10}$ *сек*, или 900 лет. Таким образом, полученные данные весьма близки к тем, которые вытекают из расчета переноса вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования теплофизических свойств пород различных зон магнезиально-скарновой метасоматической колонки и теплоэнергетический анализ магнезиально-скарнового процесса позволяют высказать и поставить на обсуждение следующие положения:

1. В процессе магнезиально-скарнового метасоматоза образуются породы, характеризующиеся более высокими теплоэнергетическими параметрами, в частности более высокой удельной теплоемкостью и большими теплотами растворения, чем исходные доломиты. Экспериментальные данные

* $0{,}25$ *кал* $\times 700° \times 2{,}8 \cdot 10^3$ *г* $= 4{,}9 \cdot 10^5$ *ккал*.

и расчеты свидетельствуют о том, что процесс образования магнезиальных скарнов является эндотермическим, поглощающим огромное количество тепла.

2. Образование магнезиальных скарнов на месте доломитов в экзоконтактовой зоне интрузии сопровождается значительным привносом со стороны магматического расплава вещества (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, щелочей) и тепла. При этом перенос вещества неотделим от переноса тепла, поэтому явления переноса вещества и тепла мы должны рассматривать в их неразрывной связи.

Рассматриваются две модели возможного источника энергии и вещества при магнезиально-скарновом процессе на Леспромхозном месторождении. Согласно первой модели главным поставщиком тепла и вещества для образования магнезиальных скарнов являются магматические тела, с которыми эти скарны непосредственно контактируют и у которых с глубинами (изолированная система) отсутствует тепломассообмен.

Чтобы эта модель удовлетворяла геологическим данным, состав расплава после выноса из магмы вещества, необходимого для образования скарнов, должен соответствовать составу тех пород, с которыми контактируют магнезиальные скарны; тепловой запас изолированной интрузии должен значительно превышать количество тепла, необходимого для скарнирования, а механизм теплопередачи — обеспечивать систему теплом.

Расчеты показывают, что данная модель не в состоянии объяснить наблюдаемый на Леспромхозном месторождении привнос энергии и вещества в зону скарнообразования. После выноса в доломиты необходимого для образования магнезиальных скарнов количества кремнезема, глинозема и железа состав остаточного расплава будет очень сильно отличаться от состава реально наблюдаемых магматических пород. Что касается теплового запаса интрузии, энергетически изолированной от глубинных источников (включается тепло перегрева магмы и скрытая теплота кристаллизации), то он составляет лишь 1/4 часть тепла, необходимого для образования магнезиальных скарнов. Этого тепла не хватит даже на нагрев вмещающих пород до 800°, т. е. до температуры, при которой смогут начаться метаморфические реакции.

Согласно второй модели, вещество и тепло в зону скарнообразования привносится снизу при помощи растворов (можно принять сквозьмагматические растворы в понимании Д. С. Коржинского). Такой механизм представляется нам наиболее правдоподобным для Леспромхозного месторождения (см. рис. 5). С позиций рассматриваемой модели образование магнезиальных скарнов связано с воздействием на доломиты выделяющегося из магматического расплава паро-газового флюида, по физическому состоянию близкого к жидкости, содержащего щелочи, кремнезем, глинозем, железо и ряд других компонентов. Тепло, необходимое для метаморфических реакций, привносится вместе с веществом, т. е. конвекционно. Приняв температуру флюида 1000° (при перегреве на 100°), растворимость вещества в нем 700 *мг/л* и зная теплосодержание флюида и количество вещества, привнесенного в зону скарнообразования, можно подсчитать количество тепла, которое способен принести флюид. Такие приблизительные расчеты показывают, что в общем энергетическом балансе системы тепло, привнесенное флюидом и растворенными в нем солями, почти в 4 раза больше тепла, аккумулированного в результате химических реакций в зоне скарнообразования и вынесенного из нее раствором. В качестве генератора растворов принимается водосодержащая магма глубинного магматического очага. Магматические тела верхних горизонтов земной коры, в контактовых зонах которых находятся магнезиальные скарны, рассматриваются как часть конвекционной магматической системы, уходящей своими корнями очень глубо-

ко. Как мы видим на примере Леспромхозного месторождения, через эти магматические тела идет фильтрация водного флюида; они являются не источниками растворов, а играют роль «тепловых флюидопроводников» [9]. Вероятно, этим и объясняется то поразительное однообразие состава магнезиальных скарнов и строения зонального контакта независимо от того, представлены ли интрузивные породы (в контактах которых наблюдаются магнезиальные скарны) гранитом, сиенитом, диоритом или габбро-пироксенитом [12]. Восходящий поток горячих флюидов обладает большой активностью, он способствует гранитизации, сиенитизации и подобным им явлениям. Вот почему почти все исследователи, занимающиеся изучением магнезиальных скарнов [4, 7, 12, 13], указывают на связь образования магнезиальных скарнов гипабиссальной фации с явлениями магматического замещения доломитов.

3. Впервые сделана попытка оценить продолжительность магнезиально-скарнового процесса. Полученные на основе ряда допущений приближенные расчетные данные по балансу вещества и тепловому балансу показывают, что образование магнезиальных скарнов даже в случае формирования таких мощных (70 *м*) скарновых зон, какие наблюдаются на Леспромхозном месторождении, происходит сравнительно быстро. По балансу вещества продолжительность формирования магнезиальных скарнов оценивается в 2400 лет, а по тепловому балансу — 900 лет. Эти цифры следует рассматривать не как минимальные. При расчете использованы минимальные значения растворимости вещества во флюиде, минимальная проницаемость пород и завышенные значения коэффициента вязкости флюида, но не учтен общий баланс теплопереноса и выравнивания температуры в контактовой зоне, что требует специальных расчетов. Кроме того, исходные условия приняты как мгновенное появление устойчивого источника тепла (магматического тела). Вопросы теплопереноса в контактовых зонах интрузивов были рассмотрены ранее А. Н. Дударевым и В. Н. Шараповым [3].

Интересно, что продолжительность существования современных гидротермальных систем в вулканических областях оценивается цифрами этого же порядка [1]. Так, возраст горячих источников в Новой Зеландии и Исландии определяется в 10 000—15 000 лет. В Долине Гейзеров на Камчатке горячие источники имеют возраст около 10 000 лет. Сопоставляя эти цифры с данными о продолжительности формирования магнезиальных скарнов на Леспромхозном месторождении, следует иметь в виду, что нами оценивается длительность не всего процесса, а лишь его отдельной стадии.

4. Поскольку магнезиально-скарновый процесс очень энергоемок и для поддержания требует интенсивного притока эндогенного тепла, участок Леспромхозного месторождения в период образования магнезиальных скарнов можно рассматривать как определенную тепловую аномалию в земной коре. Приближенно можно оценить тепловой поток этой термоаномалии, т. е. определить количество тепла, переносимое флюидом в единицу времени через единицу поверхности. Для центрального участка, где магнезиально-скарновый метасоматоз был наиболее интенсивным, на образование скарновых зон с учетом вынесенного тепла затрачено $226{,}2 \cdot 10^{11}$ *ккал* тепла. Тогда тепловой поток для площади 0,018 $км^2$ и времени действия 2400 лет равен $\frac{226{,}2 \cdot 10^{11}}{0{,}018 \times 2400 \times 3{,}15 \cdot 10^{-7}} = 16{,}6 \cdot 10^3$ $ккал/км^2 \cdot сек$. Для сравнения приведем данные по тепловым потокам современных термальных полей в вулканических областях [3]. Тепловой поток в Новой Зеландии, в районе наиболее активной гидротермальной деятельности (район Таупо), на площади 125 $км^2$ составляет $1{,}2 \cdot 10^3$ $ккал/км^2 \cdot сек$. Еще большая величина теплового потока определена В. В. Аверьевым для рай-

она Долины Гейзеров на Камчатке. Здесь на площади около 50 $км^2$ она достигает $2—2{,}5 \cdot 10^3$ $ккал/км^2 \cdot сек$. Таким образом, мы видим, что тепловой поток на участке Леспромхозного месторождения сопоставим с тепловыми потоками в областях современной гидротермальной деятельности, хотя и превосходит последние в 8—10 раз, а среднее тепловое поле Земли в 1000 раз (12 $ккал/км^2 \cdot сек$).

5. Приведенные выше количественные оценки двух возможных механизмов формирования магнезиально-скарновой зоны и все следствия, вытекающие из теплоэнергетического и вещественного анализов процесса скарнирования являются первой попыткой в этом направлении. В последующих работах подобного типа следует провести некоторые дополнительные исследования, а именно:

а) измерение проницаемости вещества и теплопереноса в зонах скарнирования (в условиях, близких к природным) при изменении давлений и температур;

б) измерение тепловых эффектов процесса на моделях, приближающихся к природным. Это позволит оценить мощность и интенсивность скарнирования;

в) необходимо теплоэнергетический анализ провести для всех стадий процесса, включив сюда магматическое замещение и постмагматическую деятельность магматического очага.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверьев В. В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью. Сб. «Современный вулканизм», 1966, т. I.
2. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматлитиздат, 1963.
3. Дударев А. Н., Шарапов В. Н. О механизме теплопереноса в контактовых зонах интрузивов. «Геол. и геофиз.», 1965, № 11.
4. Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. Тр. ИГЕМ, 1959, вып. 14.
5. Краускопф К. Возможная роль летучих соединений металлов в генезисе руд. Сб. «Пробл. эндогенных месторожд.», 1966, вып. 3.
6. Кобранова В. Н. Физические свойства горных пород. Гостоптехиздат, 1962.
7. Комаров П. В. О связи образования магнезиальных скарнов с гранитизацией. «Изв. АН СССР», серия геол., 1959, № 5.
8. Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., 1961.
9. Поспелов Г. Л. Геологические предпосылки к физике рудоконтролирующих флюидопроводников. «Геол. и геофиз.», 1963, № 3,4.
10. Синяков В. И., Синякова Н. М. Бруситовые мраморы Леспромхозного железорудного месторождения. Вест. Зап.-Сиб. и Новосиб. геолуправлений, 1959, вып. 3.
11. Синяков В. И. О геологическом строении и минеральном составе руд Леспромхозного месторождения в Горной Шории. «Геол. рудных месторожд.», 1961, № 4.
12. Шабынин Л. И. О некоторых особенностях образования рудоносных скарнов в доломитовых контактах. «Геол. рудных месторожд.», 1961, № 1.
13. Шабынин Л. И. Магнезиальные скарны и связанное с ними оруденение. Сб. «Генетич. пробл. руд». Докл. сов. геол. на XXI сес. МГК, 1960.
14. Эйтель В. Термохимия силикатов. Промстройиздат, 1957.

УДК 552. 112

В. Н. ШАРАПОВ

О ВОЗМОЖНОСТЯХ «ЗАКРЫТЫХ» ЭКСПЛОЗИЙ В ГИПАБИССАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Детальные исследования эндогенных рудных месторождений постоянно расширяют познания о широком распространении в рудных полях в ассоциации с гипабиссальными субвулканическими интрузиями брекчиевых и брекчиевидных пород, состоящих из магматических и вмещающих пород, а нередко и руд. Имеется целый ряд гипотез, объясняющих появление этих образований. Чаще всего их связывают с взрывными процессами по аналогии с эксплозиями в вулканических аппаратах. Совокупность этих гипотез в целом позволяет удовлетворительно объяснить причины возникновения брекчий и брекчиевидных пород, однако не дает возможности установить количественные соотношения тех или иных процессов при их возникновении. В последние годы известное распространение получила гипотеза о «закрытых эксплозиях», основное содержание которой сводится к следующему.

Согласно П. Ф. Иванкину [13, 14, 15], «закрытые эксплозии» формируются на глубине от 0,5 до 3 *км*. Они приурочены к апикальной части интрузивов, часто имеют форму «слепых» воронок, сужающихся книзу, ассоциируя по времени появления с поздними фазами дифференцированных комплексов малых интрузий. Возникновение брекчий П. Ф. Иванкин объясняет так: магмы, попадая в условия небольших глубин, приобретают свойства перегретых и пересыщенных летучими жидкостей. В них быстро и неравномерно (скачкообразно) происходят дифференциация и кристаллизация. Быстрая потеря летучих и местное переохлаждение приводят к образованию пирокластических масс и кристаллизации эффузивного типа, тогда как остальная часть интрузива имеет облик нормальной интрузивной породы. В этих условиях избыточная энергия глубинной магмы может быть направлена на раздробление определенного объема пород, механическое перемещение масс, эндотермические превращения магмы и минералообразование.

А. М. Борсук и Ю. П. Масуренков [4] описывают своеобразные формы интрузивов некоторых районов Кавказа. Имея неодинаковый состав и разные уровни становления (от 50 *м* почти до 1 *км* от поверхности), эти тела отличаются пузыристостью, наличием брекчий и пирокластического материала. На контакте интрузива и пород рамы развиты брекчии из обломков пород рамы, пирокластики и обломков интрузива. В обломках встречаются породы, залегающие стратиграфически ниже уровня кристаллизации головной части интрузива. Иногда наблюдается интрудирование брекчий такого рода в виде «даек» по трещинам. Интенсивность пузыристости умень-

шается с глубиной становления интрузивов. В самих интрузивах пузыристость убывает с глубиной, причем отмечается, что нижняя граница морфологических типов пород ровная и довольно постепенная, тогда как взаимоотношения с вмещающими породами бывают резкими и морфологически сложными или «постепенными», если интрузив залегает в рыхлых породах. Отмеченные особенности интрузивов и их взаимоотношений с боковыми породами являются, по мнению А. М. Борсука и Ю. П. Масуренкова, проявлениями эксплозивных форм интрузивного процесса. Внедрение магмы, сопровождаемое «взрывами», — процесс сложный. Возможности проявления «взрыва» регулируются многими «внутренними» и «внешними» факторами. Чем глубже от поверхности происходит становление интрузива, тем меньше вероятность проявления «взрыва». Поэтому широкое распространение в гипабиссальных условиях «закрытых» эксплозий кажется сомнительным. Эти сомнения можно в некоторой степени аргументировать хотя бы приближенной оценкой отдельных параметров процесса, которые могут привести к «взрывным» явлениям. По-видимому, наиболее существенными являются следующие параметры: давление в магме при внедрении, скорость ее течения, количество и скорость «сбрасывания» избыточной против «актуального» давления воды, давление выделившихся газов, скорость кристаллизации магмы в камере. Попытаемся дать некоторые объяснения этим явлениям.

При рассмотрении механизма образования камеры относительно небольших по размерам магматических тел внедрения обсуждаются два предельных механизма: а) магма пассивно занимает пространство, возникающее при опускании блоков в земной коре с образованием полостей отслаивания, кальдер и т. п., б) магма активно занимает камеру, раздвигая ее стенки. В первом случае давления близки к обычно принимаемым в различного рода расчетах

$$P_{лит} = \int_0^h g\rho dh,$$

где $P_{лит}$ — литостатическое давление; ρ — плотность вышележащих пород; h — их мощность; g — ускорение силы тяжести. Во втором случае магма должна обладать значительным давлением [26, 27, 31] по сравнению с $P_{лит}$. Параметры процесса (скорость внедрения и остывания расплава, давления в жидкости на разных участках системы и т. д.) будут значительно отличаться от таковых, когда нет напорного движения расплава. Тщательное изучение признаков активного вторжения магмы образовавшихся магматических тел, по крайней мере относительно небольших, мощность которых не превышает первых сотен метров, а иногда и более крупных, показывает, что здесь проявляется большая механическая активность расплава. Глубина формирования рассматриваемых интрузивов, рассчитанная на основе оценки мощности разреза пород к моменту появления магмы, обычно не превышает 2—3 *км* от поверхности. Глубина очагов магм, из которых происходит внедрение расплавов, оценивается различно — от нескольких километров при формировании кислых интрузий, до нескольких десятков километров в случае образования базальтовых магм. В обоих случаях в камеру магма поступает в жидком состоянии, имея температуру ликвидуса, или несколько перегретая. Это свидетельствует о том, что при движении по проводящим каналам от очага до магматической камеры расплав остывает незначительно. Температуры внедрения жидкой магмы на этих глубинах и плавления пород коры или верхней мантии, из которых образуются магмы, различаются мало [2, 18, 19]. С другой стороны, значительные перегревы в магматических очагах коры относительно точки плавления маловероятны [37]. Незначительное остывание расплава при движении в среде

с температурой ниже критической обеспечивается большими скоростями его движения по каналу. Здесь можно рассмотреть следующую модель. Вязкая несжимаемая жидкость движется по каналам со стенками, имеющими температуру ниже точки кристаллизации жидкости. Зная средние значения физических свойств жидкости и среды, необходимо оценить параметры течения (скорость, давление), при которых на выбранном отрезке пути жидкость не остынет до температуры кристаллизации. Приближенные оценки такого рода можно дать для течения магмы, не выделяющей много летучих, что, видимо, близко к нашему случаю [8]. Используя теорию А. И. Вейника [5], можно получить искомую оценку для определения коэффициента теплообмена расплава и стенки изложницы. Температуру в любом сечении потока магмы определим с помощью соотношения:

$$T_x = T_{\text{нач}} \exp\left[-\frac{\sqrt{\lambda_2 C_2 \rho_2}\,(X-x)}{\sqrt{\pi x V \rho_1 C_1 R}}\right], \qquad (1)$$

где λ_2 — теплопроводность; C_2 — теплоемкость; ρ_2 — плотность материала стенок; C_1 и ρ_1 — то же, у магмы; R — приведенный параметр потока, который равен отношению площади рассматриваемого сечения к смоченному периметру канала; X — расстояние от устья канала до головной части потока; x — расстояние рассматриваемого сечения от головной части потока; $T_{\text{нач}}$ — температура магмы при поступлении в подводящий канал. Коэффициент теплообмена обратно пропорционален величине корня квадратного из скорости движения расплава и при установившемся движении постоянен практически по всему потоку. Такой расчет был выполнен нами для оценки скорости внедрения интрузии Норильск-1 [12]. Она оказалась выше 30 *м/час*.

Изучение современного вулканизма показывает, что скорости движения магмы достигают значительно больших величин [8, 35]. Поскольку путь, проходимый магмой от очага до камеры, обычно не менее нескольких километров и магма сохраняет температуру выше температуры солидуса, то, учитывая соотношение [1], следует заключить, что эти скорости должны быть достаточно велики (не менее нескольких десятков или даже сотен метров в час). Обеспечение таких скоростей при условии значительной механической работы по расклиниванию пород, изгибанию и разрыву пластов возможно при больших величинах гидродинамического напора в магме. Попытаемся оценить давления в случаях, позволяющих произвести расчет механической работы магмы при образовании камеры.

Как установлено [2, 19], интрудирование расплава из очага в более высокие структурные этажи земной коры идет при нарушении сплошности перекрывающих очаги магм толщ пород, т. е. при наличии разломов. Последние в условиях земной коры не представляют, естественно, зияющих трещин, поэтому при движении по ним магма «расклинивает» стенки трещин (или системы трещин), создавая себе канал для течения или образуя полости, в которых она фиксируется кристаллизацией [25]. Этот механизм, вероятно, близок к тому, что был рассмотрен Ю. П. Желтовым и С. А. Христиановичем [9] при количественном анализе процесса гидроразрыва пластов вязкой нефильтрующейся жидкостью. Наш случай будет отличаться лишь тем, что здесь не нужно разрывающее усилие, так как магма внедряется в готовую трещину. Однако, когда образуются послойные («согласные») интрузии как в горизонтальные, так и различным образом наклоненные слои, механизм внедрения аналогичен ранее описанному [9]. Доказательства приведены А. В. Тарасовым [27]. Им описаны взаимоотношения силлов долеритов с вмещающими породами. Если геометрия канала или камеры известна, то можно дать приблизительные оценки давлений в различных частях системы магматический очаг — камера для исчисленных скоростей

внедрения. В работе [9] приводится следующее соотношение для вязкой жидкости:

$$\frac{\Delta P_{ж}}{P_{б}}\left(\frac{\Delta P_{ж}}{P_{б}}-1\right)^{3}=84\frac{(1-\nu^{2})^{2}}{P_{б}}\left(\frac{E}{P_{б}}\right)^{2}\frac{Qh}{Qt+\tau_{0}}. \quad (2)$$

Эта формула справедлива, когда $1{,}35 > \frac{\Delta P_{ж}}{P_{б}}$. Когда $1{,}35 < \frac{\Delta P_{ж}}{P_{б}}$, вычисления можно делать по формуле:

$$\frac{\Delta P_{ж}}{P_{б}}\left(\frac{\beta\Delta P_{ж}}{P_{б}}-1\right)^{6.2}\simeq 0{,}9\frac{(1+\nu^{2})^{2}}{P_{б}}\left(\frac{E}{P_{б}}\right)^{2}\frac{Qh}{Qt+\tau_{0}}. \quad (3)$$

Здесь β — разность бокового и литостатического давления; τ_0 — начальный объем трещины при t (время) $= 0$; $\Delta P_{ж}$ — разность давлений в рассматриваемых точках системы (например, устье проводника и конец канала) магмы; $P_б$ — боковое давление на стенки трещины; ν — коэффициент Пуассона; E — модуль Юнга; Q — расход (удельная скорость) магмы; h — мощность толщи, разорванной разломом. При ламинарном течении ($Rl\frac{lv}{\nu_1} <$ < 2000, здесь l — характерный параметр канала; v — скорость магмы; ν_1 — ее динамическая вязкость), которое практически всегда наблюдается при движении магм, потери на сопротивление в канале можно в первом приближении описать соотношением:

$$\Delta P_{т}=\frac{128lQ\eta}{\pi D^{4}}, \quad (4)$$

где D — приведенный диаметр для канала нецилиндрической формы или диаметр цилиндра; l — длина канала. При движении магмы, заполняющей горизонтальную камеру, потери давления также пропорциональны $Q\eta$. Расчеты давления можно выполнить для интрузивов, которые хорошо изучены с точки зрения структуры и петротектоники. Учитывая этот механизм, мы провели приближенные расчеты давления в магме Норильской интрузии в момент ее внедрения (длина силла около 50 *км*, мощность до 300 *м*). Выяснилось, что давления в голове потока магмы могли достигать до 2000, а в питающем канале — 3000—4000 *атм* [12].

В других случаях, когда можно найти оценку давления в момент внедрения, исходя из других предпосылок, давления также значительно превосходили литостатические, а внедрение расплава было напорным. Р. М. Слободской [26] нашел, что при образовании лаккотивов в районе Кавказских Минеральных Вод давления в магме достигали 1000—1500 *атм*. При этом происходило вертикальное перемещение разорванных блоков пород до 3,5—4 *км*. Приведенные давления являются минимальными, так как в расчете нельзя было учесть роль пластических деформаций. Можно полагать, что интрудирование магм довольно быстрый по скоростям перемещения расплава процесс, в котором на весьма высоких стратиграфических уровнях (1 — 3 *км*) в магме развиваются значительные давления, превышающие 1500—2000 *атм*. Во всяком случае, давления при внедрении магмы в камеру на этих глубинах выше литостатического в полтора-два раза. Другими словами, оценки давления в интрудированных расплавах при заполнении камеры по формуле $P = \int_{o}^{h} g\rho dh$ являются заниженными. Это, по существу, нижняя оценка, тогда как верхнюю с некоторым приближением можно дать из расчета прочности перекрывающей толщи пород на разрыв. Некоторое

приближенное значение давлений можно получить по расчету критической скорости внедрения и учета соотношения, полученного на основе изучения гидроразрыва пластов. Поэтому в разного рода расчетах, где фигурируют оценки давлений в магме, необходимо учитывать такие поправки к расчету из предположения $P_{ж}=\int_{o}^{h} g\rho dh$.

Как было показано в экспериментах В. Горансона [32] и Н. И. Хитарова [28], растворимость воды в магме — функция температуры и давления. Температура магматической системы (очаг — камера) меняется значительно меньше, чем температура давления. Поэтому последняя при оценке воды в магме во время ее поступления в камеру является основным фактором, определяющим режим воды в расплаве. Данный пример получил количественное освещение в работах Л. И. Грейтона [8] и Н. И. Хитарова [29]. При этом в последнем случае показано влияние T и P на содержание воды в расплаве с учетом личных экспериментов. У Л. Грейтона расчет выполнен по материалам В. Горансона, и его результаты заметно расходятся с материалами Н. И. Хитарова. В том и другом случае давление в магме берется только как функция глубины. Поэтому в конкретных расчетах из этих работ следует использовать графики, вводя поправку давления с учетом механизма внедрения. Таким образом, мы получим величины содержания воды в магме более высокими, чем это следует из расчетов для отмеченных глубин становления интрузивов по литостатическому давлению. Этот вопрос существен при анализе эксплозий. Поскольку в последующем мы постоянно будем возвращаться к понятию «эксплозия», то необходимо выяснить механизм этого процесса. Эксплозия (explosion — *англ.*) это взрыв газами жидкости или твердых стенок в вулкане с выбросом распыленной жидкости или твердых частиц. Эксплозия относится к определенной категории взрывов. В физике горения [1] под взрывом понимается процесс весьма быстрого физического или химического превращения системы, сопровождающегося переходом ее потенциальной энергии в механическую работу. Последняя обусловлена быстрым расширением газа или пара, независимо от того, существовали они до взрыва или образуются при взрыве. Самым существенным признаком взрыва является резкий скачок давления в окружающей среде. Поэтому эксплозия относится к таким взрывам, в которых в системе наблюдается увеличение давления газа или в результате его нагревания, или возрастания его количества в определенном ограниченном объеме, например, образование пара в паровом котле или выделение растворенного газа из жидкости при снижении давления. Давление пара или газа нарастает как функция $\frac{\partial T}{\partial t}$ или $\frac{\partial p}{\partial t}$. Если оно выше критической прочности материала, то происходит нарушение сплошности стенок и разлет газа вместе с обломками материала. Если этот процесс происходит в атмосфере или в воде, то взрыв сопровождается ударной волной. От такого взрыва по механизму процесса резко отличается взрыв ВВ. Он характеризуется наличием сильной экзотермичности и большой скорости химического превращения, образованием газовой фазы иногда в отношения 1 *л* ВВ — 1000 *л* газа. При этом в объеме ВВ возникает ударная волна, играющая существенную роль в механизме воздействия газов на окружающую среду. Таким образом, эксплозия, в отличие от взрыва ВВ, проявляется только тогда, когда газ может расширяться в результате разрыва стенок емкости, в которой он заключен. Поэтому анализ процесса эксплозии сводится к определению величины критического давления на разрушение стенок вулканической камеры или лавы, выделяющей газ, а также количества газов, способных при данных T и P обеспечить эти давления. Рассмотрим этот вопрос.

Если магма в очаге при T_0 и P_0 содержит X процентов растворенной воды, то при снижении T или P, или того и другого вместе, расплав окажется «пересыщенным» водой. Избыточный газ выделяется в жидкости в виде отдельной фазы, образуя пузырьки. Аналитически этот механизм описан Дж. Ферхугеном [36]. Им показано, что величина П («пересыщенность») определяется разницей P, действующей на расплав, и давлением паров воды, которое зависит от содержания воды в расплаве, его температуры и состава. Кинетика образования центров стяжений газов (пузырей)— сложная функция $\frac{\partial T}{\partial t}$, $\frac{\partial p}{\partial t}$, наличия кристаллической фазы и т. п. Аналитически дать эту зависимость пока, по-видимому, нельзя. Но из наблюдения природных расплавов и экспериментов с двухфазными системами газ—жидкость установлено следующее [8]. При выделении газовой фазы и появлении большого количества пузырей образуется пена. Если не наступило критическое положение (и распыление жидкости — эксплозия), то эта пена ведет себя скорее как новая фаза, обладающая особым родом ограниченной подвижности. В ней пузыри при своем движении не подчиняются закону Стокса. Как мелкие, так и крупные пузыри перемещаются с одинаковой скоростью. Если в трещине движется магматический расплав, то верхняя его часть будет представлена в определенных условиях «шапкой» пузыристой магмы. Несколько ниже этой зоны выделяющиеся пузырьки способны перемещаться в расплаве, согласно закону* Стокса

$$v = \frac{2g\rho r^2}{g\eta},$$

где ρ — плотность жидкости; r — радиус пузырька; η — кинематическая вязкость жидкости. В зависимости от указанных выше факторов в магме могут наблюдаться следующие явления [36]: а) в одних случаях образуется относительно небольшое количество пузырьков, которые объединяются вместе и быстро покидают расплав; б) наблюдается образование пены, как это было уже отмечено; в) количество пузырьков может стать критическим, они нарушат связанность расплава и распылят его. Так объясняется механизм эксплозий с образованием пепловых туч. Е. К. Мархининым [20, 21, 22], а затем Г. Н. Кузнецовым [17] эти представления развиты с целью оценки количества воды, участвующей в эксплозивных параксизмах вулканов. Количество выброшенного материала и скорость разлета продуктов эксплозий позволяют оценить давления при выбросе и рассчитать минимальное количество газа, совершившего эту работу.

Рассмотрим возможный режим воды в магме при заполнении камеры. Здесь в первую очередь придется столкнуться, видимо, с двумя следующими вопросами: а) с каким содержанием воды поступает расплав в камеру в сравнении с первоначальным содержанием ее в магматическом очаге? б) как быстро и каким образом «сбрасывается» избыточная вода? Количество избыточной воды против «актуального» давления и температуры в любом сечении магматической колонны можно приблизительно определить из расчетов Л. И. Грейтона или Н. И. Хитарова (см. выше), если известна глубина заложения магматического очага. Однако скорость выделения ее из расплава в виде отдельной фазы задать пока нельзя. Поэтому для получения некоторого представления о скорости «сбрасывания» воды можно рассчитать скорость всплывания пузырьков газа в движущемся расплаве. При этом заметный уход избыточной воды из расплава будет в том случае, если отно-

* В данном случае закон Стокса является довольно грубым приближением. Его можно использовать лишь для ориентировочных расчетов определения порядка величины v.

сительная скорость всплывания пузырьков выше скорости движения жидкости, а время ее движения достаточно велико. О возможных скоростях движения расплава в гипабиссальных условиях говорилось выше, поэтому останавливаться на этом не будем. Скорость подъема пузырьков найдем из закона Стокса, сделав расчеты для ряда радиусов пузырьков и динамической вязкости расплава (см. таблицу). Принятые размеры пузырьков близки к их величинам, наблюдаемым в пузыристых лавах и интрузивах. Если учесть скорости движения пузырьков в зоне, где нет пенообразования, и сравнить ее со скоростью перемещения расплава, то можно видеть, что в камеру расплав поступает практически с тем же содержанием воды, какое наблюдалось в нем в очаге. Сделанный расчет не учитывает двух весьма важных факторов, влияющих на увеличение вязкости расплава. В зоне образования пузырей снижается температура расплава [8] вследствие адиабатического расширения газа и «кипения» жидкости. Снижение температуры сильно сказывается на увеличении вязкости [6, 7]. Последняя возрастает также с сокращением содержания летучих в жидкости. Следовательно, чем быстрее идет процесс выделения и расширения пузырьков воды, тем медленнее последние перемещаются в жидкости. В участках вспенивания скорость их передвижения соизмерима со скоростью кристаллизации. В некоторых же случаях из-за резкого переохлаждения жидкости вследствие адиабатического расширения выделившихся газов, большого отвода тепла к боковым породам образуется стекловатая корка «закала». Эти формы описаны в работе [4]. Скорость кристаллизации в первом приближении равна $Z=2\xi\sqrt{t}$ (Z — мощность кристаллического слоя; ξ — «константа» кристаллизации; t — время). Величина ξ — функция теплофизических свойств расплава и боковых пород начальных температур [15]. Можно видеть (см. таблицу, примечание), что скорости всплывания пузырьков или соизмеримы, или ниже скорости кристаллизации расплава. Именно поэтому сохраняется пузыристость лав и некоторых гипабиссальных интрузивов. Газ получает возможность покинуть пузырек тогда, когда жидкая пленка, ограничивающая его, превратится в пористое кристаллическое вещество. Наличие пузырис-

η, пз	r_1, см	v_1, см/сек	r_2, см	v_2, см/сек	r_3, см	v_3, см/сек	r_4, см	v_4, см/сек
100	10^{-8}	$5\cdot10^{-8}$	10^{-4}	$5\cdot10^{-4}$	10^{-2}	$5\cdot10^{-2}$	1	5
500	—»—	$1\cdot10^{-8}$	—»—	$1\cdot10^{-4}$	—»—	$1\cdot10^{-2}$	—»—	1
1000	—»—	$5\cdot10^{-9}$	—»—	$5\cdot10^{-5}$	—»—	$5\cdot10^{-3}$	—»—	0,5
5000	—»—	$1\cdot10^{-9}$	—»—	$1\cdot10^{-5}$	—»—	$1\cdot10^{-3}$	—»—	0,5
10000	—»—	$5\cdot10^{-10}$	—»—	$5\cdot10^{-6}$	—»—	$5\cdot10^{-4}$	—»—	0,05
100000	—»—	$5\cdot10^{-11}$	—»—	$5\cdot10^{-7}$	—»—	$5\cdot10^{-5}$	—»—	0,005

v_1, см/сек	l, м	t, лет	v_2, см/сек	l, м	t, лет	v_3, см/сек	l, м	τ, лет	v_4, см/сек	l, м	τ, лет	ρ, г/см³
0,005	10	0,0060	$5\cdot10^{-5}$	10	$0{,}6\cdot10^{-1}$	$5\cdot10^{-7}$	10	60	$5\cdot10^{-10}$	10	60000	2,5
—»—	50	0,3·10	—»—	50	3,00	—»—	50	300	—»—	50	300000	—»—
—»—	100	0,6·10	—»—	100	6,00	—»—	100	600	—»—	100	600000	—»—
—»—	200	1·10	—»—	200	12	—»—	200	$13\cdot10^{2}$	—»—	200	$13\cdot10^{5}$	—»—
—»—	300	2·10	—»—	300	18	—»—	300	$18\cdot10^{2}$	—»—	300	$18\cdot10^{5}$	—»—
—»—	400	$2{,}4\cdot10^{-1}$	—»—	400	24	—»—	400	$24\cdot10^{2}$	—»—	400	$24\cdot10^{5}$	—»—
—»—	500	$3\cdot10^{-1}$	—»—	500	30	—»—	500	$30\cdot10^{2}$	—»—	500	$30\cdot10^{5}$	—»—

Примечание. $\xi=0{,}1$ см/сек$^{1/2}$. T магмы $=900^{\circ}$ С. T крист. $=850^{\circ}$ С. $T_{\text{п}}=50^{\circ}$ С. $\lambda_1=\lambda_2=0{,}005$ см/сек, $\rho_1=\rho_2=2{,}6$ г/см³, $C_p=0{,}2$ кал/град·г.

той краевой части интрузива свидетельствует об отсутствии эксплозии в момент становления интрузива в камере, так как в противном случае произошло бы уничтожение пузыристости жидкости. Следовательно, скорость «сбрасывания» избыточной воды в случаях, подобных описанным [23], определяется скоростью кристаллизации расплава. Вода же, растворенная при этих T и P в расплаве, подчиняется тем соотношениям летучих и силикатной жидкости, которые приведены в работе [10]. Аналитически данный процесс рассмотрен Г. Ньюменом [34]. Любое перемещение магмы, на поверхности которой образуется кристаллическая корка, сопровождается образованием магматических брекчий. Этот процесс характерен для потоков лавы при извержении вулканов [24]. В лаву попадают и обломки других пород, встречающихся на пути потока. При напорном движении в трещине или заполнении камеры в магме наблюдаются те же явления, но в меньших масштабах, так как коэффициент теплоотдачи магмы здесь ниже, чем в момент ее излияния на поверхность или в воду. Сыпучий материал будет интрудироваться на фронте движения расплава в трещины и т. п. Примером описываемого процесса являются песчаниковые дайки в ореоле силлов долеритов [26] и т. д. Приведенные в работе [4] случаи брекчированности и пузыристости тел можно объяснить следующим образом. Во время напорного движения магма впереди себя двигает обломки пород (см. на указание присутствия обломков из более низких горизонтов разреза). Вследствие направленной кристаллизации в «голове» потока образуется кристаллическая корка, которая взламывается и инъецируется с образованием пород типа лавобрекчий. Если на более высоких горизонтах появляются условия для вспенивания расплава, то та его часть, которая соприкасается с твердыми породами корки или рамы из-за перемешивания, истирания и возможности распыления при появлении трещин, образует пирокластику и т. п. формы, что наблюдается в контакте пузыристых пород и брекчий. Наличие дайкообразных форм брекчий в ассоциации с довольно крупными интрузиями объясняется значительными давлениями в расплаве, который вытесняет сыпучий материал и нагнетает его в трещины. Авторы гипотезы о закрытых эксплозиях, по сути дела, исходят только из наличия брекчированности в контактах интрузивов и проявления пузыристости на контакте с брекчиями. Следует отметить, что давления, которые развиваются газами на глубине, видимо, не достаточны для взламывания пород в таких масштабах, которые иногда отмечаются [13]. Предельные давления газов в жерле вулканов при «сборе» 10% воды из расплава достигают 400 *атм* [16]. Поскольку [23] «сбрасывается» 2,5% воды, давления газов не достигают отмеченной величины (избыточное давление газа равно разности между его давлением и давлением, действующим на расплав на этой глубине). Нами сделан расчет предела прочности пород для Золотушинских месторождений, на которые имеется ссылка в работе [13], по известной формуле [30]:

$$P_{кр} = \frac{2}{\sqrt{3}}\sigma_b ln \frac{R}{r_0} \simeq 650\ атм,$$

где $P_{кр}$ — критическое давление, при котором сплошность пород нарушается; σ_b — критическая прочность пород; R — мощность перекрывающей толщи пород; r_0 — мощность интрузива. Ясно, что эта величина значительно выше предельных давлений, которые развиваются выделившимися из магмы газами на этой глубине (1—2 *км*).

Таким образом, возможность проявления «закрытой» эксплозии путем внезапного фазового расслоения магмы в условиях земных глубин сомнительна. Собственно, уже при подводных извержениях вулканов формы эксплозивного процесса, как показал К. К. Зеленов [11], существенно отличаются от знакомых нам атмосферных выбросов материалов извержения.

Здесь нет разлета пепла и обломков, характерно более широкое развитие экструзий. Выделяющиеся при этом газы образуют в воде пузырь, расширяющийся, в зависимости от величины внешнего давления, до определенной величины и уменьшающийся потом до нуля. При этом в воде формируется ударная волна. Результатом эксплозии является моретрясение, или цунами. В земной коре в условиях твердой многослойной среды и значительно больших давлений процесс взаимодействия магмы и среды еще больше должен смещаться в сторону интрудирования. Если газ и прорывается в трещины, то последние в силу большой прочности пород и большого внешнего давления при отсутствии значительных свободных объемов не могут производить в заметных масштабах разрушение окружающих камеру пород.

В заключение отметим, что данная статья касается лишь «внешней стороны» жизни расплава, тогда как закономерности его кристаллизации, динамики «сбрасывания» воды из расплава в зависимости от состава магмы и т. п. не рассматривались. Эти весьма сложные проблемы требуют специального обсуждения. Автор считает своим долгом выразить благодарность Ю. А. Кузнецову, Г. Л. Поспелову, К. К. Зеленову, Р. М. Слободскому, Ф. А. Летникову и Н. Г. Кузнецову за просмотр рукописи и полезные советы, которые нами были учтены при подготовке работы к печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баум Ф. А., Станюкович К. П., Шехтер Б. И. Физика взрыва. М., ГИФМЛ, 1959.
2. Белоусов В. В. Земная кора и верхняя мантия материков. М., 1966.
3. Берч Ф., Шерер Дж., Спасер Г. Справочник для геологов по физическим константам. М., ИЛ, 1949.
4. Борсук А. М., Масуренков Ю. П. Об эксплозивных формах интрузивного процесса. «Изв. АН СССР», серия геол., 1964, № 4.
5. Вейник А. И. Тепловые основы теории литья. М., Машгиз, 1953.
6. Воларович М. П., Толстой Д. М., Кочермкин Л. И. Исследования вязкости расплавленных лав с Алагеза. Докл. АН СССР, 1933, т. I, № 8.
7. Воларович М. П. Физико-химические исследования расплавов горных пород (вязкость, упругость, кристаллизация). Тр. II совещ. по эксперим. минералогии и петрографии. М. — Л., 1937.
8. Грейтон Л. К. Предложения о вулканическом тепле. ИЛ, 1949.
9. Желтов Ю. П., Христианович С. А. О гидравлическом разрыве нефтяного пласта. «Изв. АН СССР», ОТН, 1955, № 5.
10. Заварицкий А. Н., Соболев В. С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. М., 1961.
11. Зеленов К. К. Некоторые особенности подводного вулканизма на примере вулкана Бану Вуху (Индонезия). Сб. «Вулканогенно-осадочные формации и полезн. ископ.». М., 1965.
12. Золотухин В. В., Шарапов В. Н. К оценке условий образования рудоносных траповых интрузий. «Сов. геология», № 8,1968.
13. Иванкин П. Ф. О происхождении минерализованных брекчий некоторых месторождений. Докл. АН СССР, 1962, т. 143, № 2.
14. Иванкин П. Ф., Шнайдер М. С. Об одном примере соотношения минерализованных туфовидных брекчий. Тр. Лабор. палеовулканологии. КГУ, сб. 2, 1964.
15. Иванкин П. Ф. О закрытых эксплозиях, сопровождающих гипабиссальные интрузии. «Геол. и геофиз.», 1965, № 10.
16. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М., 1964.
17. Кузнецов Г. Н. К методике расчета содержания летучих в магме и давлениях при вулканических извержениях. «Геол. и геофиз.», 1967, № 4.
18. Ловеринг Т. С. Температура внутри и вблизи интрузий. Сб. «Пробл. рудных месторожд.». М., ИЛ, 1965.
19. Магницкий В. А. Внутреннее строение и физика Земли. «Недра», 1965.
20. Мархинин Е. К. Об энергии образования ювенильного вулканического пепла. Докл. АН СССР, 1957, т. 116, № 5.

21. Мархинин Е. К. О количествах ювенильной воды, участвующей в вулканических взрывах. Докл. АН СССР, 1958, т. 119, вып. 3.
22. Мархинин Е. К. Опыт оценки количества и давления газа в магме перед вулканическими взрывами. Бюлл. МОИП, отд. геол., 1962, № 2.
23. Масуренков Ю. П. Выделение воды магматическим расплавом. Тр. Лабор. гидрогеолог. проблем АН СССР, 1962, т. 48.
24. Пийп Б. И. Ключевская сопка и ее извержения в 1944—1945 гг. и в прошлом. Тр. Лабор. вулканологии, 1956, вып. II.
25. Поспелов Г. Л. Строение и развитие фильтрующихся гидротермальных систем. «Геол. и геофиз.», 1963, № 11—12.
26. Слободской Р. М. Определение величины интрузивного давления при формировании субвулканич. гранитов. Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 2.
27. Тарасов А. В. О механизме внедрения пластовых трапповых интрузий Норильского района. Бюлл. МОИП, отд. геол., 1966, вып. 1.
28. Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Ренгартен Е. В., Арсеньев Р. В. Сравнительная характеристика растворимости воды в базальтовом и гранитном расплавах. «Геохимия», 1959, № 1.
29. Хитаров Н. И. О соотношениях между водой и магматическим расплавом. «Геохимия», 1960, № 7.
30. Циклис Д. С. Расчет химической аппаратуры при высоких и сверхвысоких температурах и давлениях. М., «Химия», 1965.
31. Шейнман Ю. М. Некоторые закономерности распространения вулканических явлений на платформе. Тр. ВАГТ, 1956, вып. 2.
32. Goranson W. The solubility of water in granite magmas. Amer. Jour. Sei., 1933, vol. 22.
33. Morey G. W. Relation of crystallisation to the water content and vapa pressure of water in cooling magma. Jour. Geol. 1924, vol. 32, № 4.
34. Neumann H. Hydrothermal differentiation. Econ. Geol., 1948, vol. 43, № 2.
35. Nichols R. L. Viscosity of lava. Jour. Geol., 1939, № 3.
36. Verhoogen G. Mechanics of ash formation. Amer. Jour. Sei., 1951, vol. 249, № 10.
37. Verhoogen G. Petrological evidence of temperature distribution in the mantle of the Earth. Geophys. Union., 1954, vol. 35, № 1.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 3
Г. Л. Поспелов. Методологические вопросы и задачи геолого-физико-химического и физического моделирования рудообразующих и магматических процессов 3

Молекулярные процессы. Диффузия

А. С. Лапухов. Диффузионный перенос свинца и цинка сквозь водонасыщенные горные породы (экспериментальные данные). 17
П. И. Каушанская, Е. Г. Аввакумов. Диффузия ионов железа в песке и песчанике 33
Э. Г. Поспелов. О термодиффузионном эффекте в водно-нефтяных эмульсиях 37
А. И. Васильева. Динамика формирования ритмических текстур (экспериментальные данные) 48
А. И. Васильева. Явления интерференции диффузионных потоков при образовании ритмических зон в коллоиде (экспериментальные данные) . 58
П. И. Каушанская, Б. А. Галкин. Исследование при помощи замедленной киносъемки динамики развития бестрещинных жил 66
П. И. Каушанская, К. Н. Зенков. Роль гравитационных и гидродинамических факторов в преобразовании жиловидных хроматографических зон. 70
Ф. А. Летников. Молекулярная память природных соединений и использование ее в геологии 75

Вопросы термодинамики и физико-химии

А. Л. Павлов. Влияние режима кислотности-щелочности растворов на миграцию элементов и образование минеральных соединений в природных условиях 78
Ф. А. Летников. Об одной термодинамической особенности процессов минералообразования 101
Ф. А. Летников. Роль активационного барьера в геохимических процессах 104
Д. В. Калинин, В. Н. Шарапов, С. С. Лапин. О скарнировании алюмосиликатных пород и возможном составе послемагматических растворов в скарново-железорудных месторождениях Горной Шории . . . 106
А. Н. Дударев, В. А. Серяков. Определение теплот растворения горных пород 114
А. Л. Павлов, Л. К. Павлова. Элементы термодинамики поведения золота в процессе рудообразования 121
А. Л. Павлов, А. И. Васильева. Физико-химические условия образования ритмических текстур (геологические и расчетно-экспериментальные данные). 148
В. И. Сотников, А. Н. Дударев. Экспериментальное изучение взаимодействия гранита с водой и раствором Na_2CO_3 в условиях неоднородного температурного поля 171

Вопросы физики и физико-химии тепломассопереноса

В. Н. Шарапов. Природа температурного поля в случае моноасцендентного типа зональности 181
В. Н. Шарапов, С. С. Лапин, А. И. Васильева, Э. С. Гулецкая. Зональность и формы ее проявления в железорудных месторождениях Кондомского района Горной Шории. 191
А. Н. Дударев, В. И. Сотников. Формирование тепловых флюидопроводников в зонах грейзенизации 207
В. И. Синяков, А. Н. Дударев. Теплоэнергетический анализ вероятных механизмов образования магнезиальных скарнов малых глубин 222
В. Н. Шарапов. О возможностях «закрытых» эксплозий в гипабиссальных условиях 241

ФИЗИКА И ФИЗИКО-ХИМИЯ РУДООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ

Ответственный редактор
профессор Геннадий Львович ПОСПЕЛОВ

Редактор Л. В. КАМЕНЕВ
Художественный редактор В. И. ШУМАКОВ
Художник Е. Ф. НОВИКОВ
Технический редактор Е. М. ЕЛИСТРАТОВА
Корректоры В. Г. ПРОХОРОВА, Р. С. МИТЯЕВА

Сдано в набор 4 октября 1968 г. Подписано к печати 30 апреля 1969 г. МН 01028. Формат бумаги 70×108 1/16. 15,75 печ. л., 22,1 усл. печ. л., 19,6 уч.-изд. л. Тираж 1200. Цена 1 р. 77 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение, Новосибирск-99, Советская, 18. Заказ № 90.

Отпечатано с матриц, изготовленных в Саратовском полиграфкомбинате, 4-й типографией издательства «Наука», Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

Цена 1 руб. 77 коп.

5786