

На правах рукописи



КОНЫШЕВ Артем Александрович

**РАСТВОРИМОСТЬ КВАРЦА В СИСТЕМЕ H_2O – HF :
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Специальность 25.00.09 – Геохимия и геохимические методы
поисков месторождений полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук.

Москва – 2012

Работа выполнена в лаборатории моделей рудных месторождений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН), г. Черноголовка

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук
Аксюк Анатолий Маркович

Официальные оппоненты: Аранович Леонид Яковлевич
доктор геолого-минералогических наук,
Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН,
заведующий лабораторией метаморфизма и
метасоматизма, г. Москва

Бычков Андрей Юрьевич
кандидат геолого-минералогических наук,
доцент, Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова,
геологический факультет, доцент

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии им.
В. И. Вернадского РАН, г. Москва

Защита состоится «12» октября 2012 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д.501.002.06 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119234, Москва, Ленинские горы, МГУ, корпус «А», геологический факультет, аудитория 415.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела диссертаций Фундаментальной библиотеки Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27).

Автореферат разослан « » 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Киселева Ирина
Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Концентрация фтора в природных растворах и надкритических флюидах является одним из факторов, определяющим физико-химические условия протекания многих геологических процессов. Накопленная к нынешнему времени информация о поведении кварца в системе $\text{SiO}_2\text{-HF-H}_2\text{O}$ количественно охарактеризована слабо в отличие от системы с чистой водой.

Экспериментальное исследование растворимости кварца во фторсодержащих водных растворах имеет фундаментальное значение для геохимии и петрологии, так как происходит его интенсивное растворение, перенос и переотложение при формировании кварцевых жил и околожильных метасоматитов на грейзеновых и редкометальных пегматитовых месторождениях. В данный момент не существует единого мнения о формах переноса кремнезёма во фторсодержащих растворах. Поэтому актуальность данной работы определяется необходимостью экспериментального исследования физико-химических условий переноса и переотложения кремнезёма в природных процессах, определение зависимости концентрации SiO_2 в растворе от давления, температуры и концентрации HF.

Цель работы

Цель работы заключается в определении закономерностей совместного транспорта кремнезёма и фтора в гидротермальных растворах, а также в получении оценок концентраций кремнезёма в природных флюидах ряда редкометальных месторождений на основе полученных экспериментальных данных. Для достижения этой цели были проведены экспериментальные исследования в системе HF-H₂O: 1) в надкритическом флюиде при различных Т-Р параметрах (200-600°C и 50-150 МПа), 2) в паровой фазе низкотемпературной области (200°C), 3) распределения фтора в системе H₂O-HF между жидкой и паровой фазой (150-200°C).

Задачи исследования

- Изучение растворимости кварца в системе $\text{SiO}_2^{\text{кв}}\text{-HF-H}_2\text{O}$ при различных Т-Р параметрах.
- Расчет термодинамической константы предполагаемой формы нахождения кремнезёма при условиях эксперимента
- Изучение распределения фтора в системе H₂O-HF между жидкостью и паром.
- Растворимость кварца в паровой фазе системы $\text{SiO}_2^{\text{кв}}\text{-HF-H}_2\text{O}$
- Оценка концентрации кремнезёма в природных флюидах, на основе полученных экспериментальных данных

Защищаемые положения

1. Растворимость кварца во фторсодержащих водных флюидах с концентрациями от чистой воды до $2,35 m_{\text{HF}}$ в диапазоне температур от 200 до 600°C и давлений от 50 до 150 МПа имеет положительную зависимость от концентрации HF и давления, а от температуры – проходит через экстремум.

Установлено, что при параметрах эксперимента при m_{HF} выше 0,5 отношение концентрации растворённого SiO_2 ко фтору близко к 1.

Рассчитаны термодинамические константы для предполагаемой формы нахождения кремнезёма в растворе при условиях эксперимента.

2. Установлено, что фтор в двухфазной системе жидкость-пар при давлении насыщенного пара, и температурах 150 и 200°C и m_{HF} до 8 и 5, соответственно, распределяется преимущественно в жидкую фазу. Коэффициент распределения фтора между жидкой и паровой фазой растёт с уменьшением концентрации.

Установлено, что рост растворимости кварца в паровой фазе фторсодержащих водных растворов при 200°C и давлении насыщенного пара, наблюдается при более низких концентрациях HF, чем это отмечается для жидкой фазы.

3. На основе полученных автором экспериментальных данных и полевых материалов оценены валовые содержания фтора во флюидах некоторых природных объектов. Установлено, что при концентрациях HF более 1,0 m_{HF} во флюиде, что характерно для образования Li-F гранитов и ассоциирующих с ними Ta-Nb месторождений, при изобарическом понижении температуры, примерно до 500°C происходит увеличение концентрации кремнезёма во флюиде. В то время как для концентраций 0,1-0,2 m_{HF} , характерных для образования лейкогранитов и связанных с ними Sn-W и W-Mo месторождений, при изобарическом понижении температуры, наоборот, происходит его интенсивное осаждение.

Научная новизна

- Экспериментально изучена растворимость кварца во фторсодержащих водных растворах в широком диапазоне давлений, температур и m_{HF} . (200-600°C и 50-150 МПа), в том числе данные по растворимости при 50 и 150 МПа получены впервые.
- Экспериментально изучено распределение HF между жидкой и паровой фазами воды при 150 и 200°C и давлении насыщенного пара, в том числе данные при 150°C получены впервые.
- Рассчитаны термодинамические константы для предполагаемой формы нахождения кремнезёма при условиях эксперимента - частицы вида $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$.
- Проведена оценка концентраций кремнезёма в природных фторсодержащих водных флюидах.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы состоит в возможности использовать полученные экспериментальные данные для определения закономерностей транспорта кремнезёма во фторсодержащих водных флюидах и гетерофазных растворах, что характерно для Li-F гранитов и связанных с ними месторождений Ta и Nb, а также грейзенов и кварцевых жил с Sn-W и W-Mo минерализацией, пегматитов, а также при расшифровке физико-химических условий формирования этих процессов, определении возможных форм переноса кремнезёма, разработке методов синтеза кварца и других кремнеземсодержащих минералов

Апробация работы

Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии:

ЕСЭМПГ, ГЕОХИ РАН (2004, 2006, 2011 г., Москва), на XV Всероссийском совещании по экспериментальной минералогии (2005г. Сыктывкар), на XVII, XX, XXI и XXII молодежном совещании памяти К. О. Кратца "Геология, полезные ископаемые и геоэкология Северо-Запада России" (КарНЦ РАН 2006, 2009 г., Петрозаводск, Институт докембрия 2010 г. Санкт-Петербург, КНЦ РАН 2011 г., Апатиты). IX международная конференция «Новые идеи в науках о земле» ИГЕМ РАН (2009 г., Москва), XIII международной конференции EMPG, Тулуза, Франция 2010. По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, 1 из них в реферируемом журнале.

Выполненная работа основывается на фактическом материале, полученном автором экспериментальным путём, в 2003-2012 годах в лаборатории моделей рудных месторождений федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН) под руководством доктора геолого-минералогических наук А. М Аксюка.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.г.-м.н. А.М. Аксюку. В разное время в проводившихся исследованиях помогали: к.х.н. В.С. Коржинская, Е.Б. Помахина, А.Н. Некрасов, к.т.н. А.А. Муханова, Л.Т. Дмитренко. Автор благодарен за консультации: к.г.-м.н. Г.П. Бородулину, Н.В. Васильеву, д.г.-м.н. А.Р. Котельникову, к.х.н. А.Ф. Редькину, д.г.-м.н. Г.П. Зарайскому, д.г.-м.н. В.С. Балицкий, к.х.н. Е.А. Бричкина, Е.С. Зубков, А.А. Горева, к.г.-м.н. Т.Н. Ковальская, д.х.н. Н.Н. Акинфьеву, С.С. Епифановой, д.г.-м.н. О.Г. Сафонову, д.г.-м.н. К.И. Шмуловичу.

Настоящая работа является частью исследований, проводимых в лаборатории моделей рудных месторождений в ИЭМ РАН и проектов *РФФИ № 06-05 64980* и *НШ-7650.2006.05*

Структура и объём работы

Диссертационная работа объёмом 134 страницы, сопровождается 57 иллюстрациями, 27 таблицами, состоит из 4 глав, введения и приложения.

Первая глава содержит обзор работ посвященных изучению систем $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O-HF}$, с описанием техники и методики экспериментов.

Во второй главе рассказывается о технике и методике проведения эксперимента автором, представлены экспериментальные результаты, даётся обсуждение результатов и сравнение их с литературными данными.

В третьей главе представлены результаты расчёта термодинамических констант для предполагаемой частицы $\text{Si(OH)}_3\text{F}$.

В четвёртой главе произведена оценка концентраций кремнезёма в природных флюидах при образовании гранитоидов Восточного Забайкалья: Этыкинского массива Li-F гранитов; Хангилайского гранитного массива, и генетически связанных с ним штоков Li-F гранитов (Орловский) и лейкогранитов (Спокойненский); а также Mo-W месторождения Акчатау, приуроченного к массиву лейкогранитов, Казахстан.

1. ВВЕДЕНИЕ

Фтор – является распространённым элементом в земной коре, одним из наиболее распространенных среди галогенов, но в связи со своей большой

реакционной способностью и образованием практически нерастворимых минералов – содержится в природных водах в незначительных количествах (Cooke and Minski, 1962; Čadec and Malkovský, 1966; Roberson and Barnes, 1977).

Наибольшие концентрации фтора в природных флюидах, наблюдаются при образовании литий-фтористых гранитов, связанных с ними пегматитов, пегматитами высокощелочных пород, а также грейзенов. Наличие фтора сильно понижает температуру плавления силикатной магмы, а в связи с последующей кристаллизацией наиболее высокотемпературных минералов, до начала кристаллизации фторсодержащих – его концентрация в остаточном расплаве и магматическом флюиде неуклонно нарастает.

Растворимость кварца в растворах HF хорошо изучена при стандартных условиях значительным количеством исследователей, главным образом, при концентрациях HF намного превышающих природные (Буслаев и др., 1960; Мицюк, 1974; и др.). В этих исследованиях нуждаются отрасли промышленности по производству керамики и стекла, электронная и многие другие.

В это же самое время растворимость кварца и других полиморфных модификаций кремнезёма в растворах HF при Т-Р условиях выше стандартных - количественно охарактеризована слабо. Многие исследователи отмечали увеличение растворимости кварца, кварцевого стекла и других разновидностей кремнезёма в водных растворах HF при Т-Р параметрах выше стандартных, но систематических работ в этой системе проведено мало.

Так, Хаселтоном было отмечено, что при 600°C и 100 МПа растворимость кварца в разбавленных растворах HF, определенная методом потери веса монокристалла, значительно выше, чем в чистой воде (Haselton, 1984). Другая работа этого автора (Haselton, 1988), подтверждает данные предыдущей, также в ней используется методика эксперимента, использованная в дальнейшем и в данной работе.

Систематические работы по определению растворимости кварца в системе SiO₂-H₂O-HF в сверхкритической области проводились Шаповаловым и Балашовым (Sharovalov and Balashov, 1990), Аксюком и Жуковской (Аксюк и Жуковская, 1998), Аксюком и Коржинской (Аксюк и Коржинская, 2008) (рис. 1).

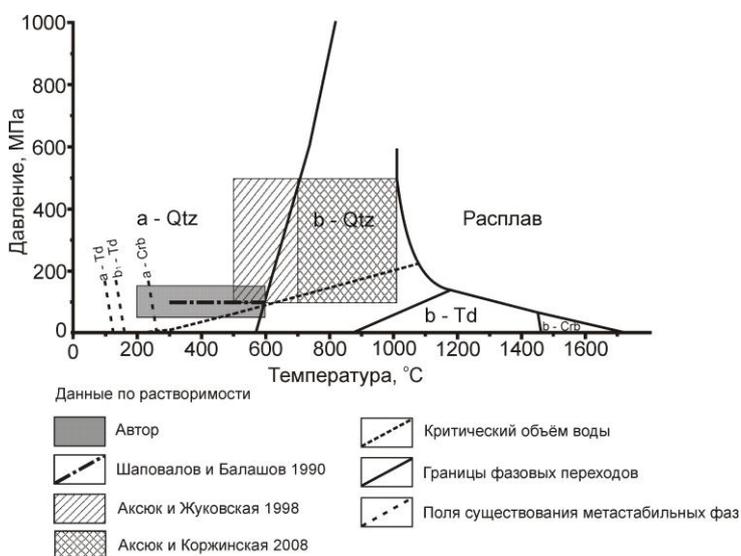


Рис. 1 – фазовая диаграмма SiO₂^{KB} с нанесёнными областями исследований различных авторов, изучавших систему SiO₂^{KB}-H₂O-HF.

При исследовании растворимости кварца в водных растворах HF при 300-600°C и 100 МПа, авторы (Sharovalov and Balashov, 1990) пришли к выводу, что во

фторсодержащих водных растворах, равновесных с кварцем, устойчив комплекс отвечающий валовому составу $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$

Аксюком и Жуковской (Аксюк и Жуковская 1998) исследовалась растворимость кварца в водных растворах HF при температурах от 500 до 1000°C и давлениях 100-500 МПа, авторы предлагают уравнение для описания растворимости кварца для температур 500°-700°C, давлении 100 МПа и $m_{\text{HF}} > 0.01$.

Аксюком и Коржинской (Аксюк и Коржинская, 2008) исследовалась растворимость кварца в водных растворах HF при температурах от 700 до 1000°C и давлениях 100-500 МПа, авторы предлагают уравнения для описания растворимости кварца для Т-Р условий эксперимента.

2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2. 1. Техника эксперимента

Эксперименты по растворению кварца во фторсодержащем водном флюиде проводились в автоклавах с коническим затвором, объёмом 70 и 75 см³, изготовленных из сплава ЭИ-437б (Ni,Cr), в которые помещали герметизированные платиновые или золотые ампулы (8x0,2x50 мм или 6x0,2x100 мм) с кристаллом кварца и раствором.

Автоклавы загружались в печи с хромель-алюмелевой термопарой, автоматической регулировкой температуры и её регистрацией на потенциометре типа КСП-9 с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$, градиент по оси автоклава не превышал 2°C на 10 см.

Требуемое давление в автоклаве задавалось путем заполнения внутреннего объема расчетным количеством воды, рассчитанным по зависимости плотности от Т-Р условий по программе HGK (Naar, et al, 1984). Погрешность по давлению не превышала $\pm 10\%$ от задаваемой величины. Заполнение ампул производилось с помощью дозиметра "Eppendorf", позволяющего набрать до 1 мл с точностью до $n \cdot 10^{-3}$ мл (после чего ампула с раствором повторно взвешивалась на весах с точностью до $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ гр. Ампулы заваривались с помощью электродугового сварочного аппарата.

Распределение фтора между жидкой и паровой фазой фторсодержащего водного раствора изучалось экспериментально при 200 и 150°C ампульным методом во фторопластовом реакторе. Исходный раствор помещался в не герметизированную Pt ампулу, из которой в ходе опыта паровая фаза уходила в герметичный фторопластовый реактор. В опыте с чистой водой, в закалочной «паровой» фазе определена концентрация фтора, выщелоченного из фторопласта, равная $2,33 \cdot 10^{-4} m$, оставаясь вблизи предела обнаружения ($5,4 \cdot 10^{-6} m$) в «жидкой» фазе (в Pt ампуле). При 200°C плотность жидкой воды равна $0,86467 \text{ кг/дм}^3$, и почти в сто раз ниже в паровой фазе: $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(\text{пар}) = 0,007861 \text{ кг/дм}^3$. Давление насыщения при 200°C составляет для воды, 1,5536 МПа (15,333 атм.), а для 150°C 0,476 МПа (4,695 атм.).

Эксперименты по изучению растворимости кварца в паровой фазе фторсодержащих водных растворов проводились в автоклавных печах с автоматической регулировкой температуры и заданием требуемого давления в автоклаве путем заполнения его водно-фторидным раствором. В опыт бралось около 2,2 мл раствора, который заливался в открытую платиновую ампулу, помещаемую на дно автоклава с внутренним объёмом около 310 см³. Такое количество раствора близко к плотности водяного пара при 200° С на линии жидкость-пар. Кристалл кварца весом 0,2 – 0,09 г подвешивался в верхней части автоклава на крюк обтюлятора.

Концентрация фтора в исходных растворах и после опыта для экспериментов по распределению фтора между жидкой и паровой фазой определялась с помощью

фтор-селективного электрода по стандартной методике с использованием ТИСАБ и калибровочных растворов в каждой серии опытов на приборе марки "Эконикс". Фтор-селективные электроды изготовленные из монокристалла LaF_3 , легированного EuF_3 , с внутренним металлическим контактом. Время отклика фторидного ИСЭ составляет менее 0,5 сек. при концентрации фтор-ионов, большей 10^{-3} м , и менее 3 мин. – для концентраций 10^{-6} м .

Количество растворившегося кварца определялось по потере веса кристалла на механических весах "Mettler", взвешивающих с точностью до $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ гр., а также на электронных весах марки Ohaus Analytical Plus, взвешивающих с такой же точностью.

Схемы проведения экспериментов показаны на рис. 2

2.2. Методика эксперимента

В экспериментах по растворимости кварца, растворимость определялась по потере веса монокристалла в результате эксперимента. В опытах использовались цилиндрики, вырезанные из оптически прозрачного природного кварца из ядра пегматитовой жилы керамического пегматита из Чупино-Лоухского района Северной Карелии, предварительно отмытые в HF для удаления дефектов поверхности, которые могут оказать влияние на кинетику процесса растворения, после чего образцы промывались дистиллированной водой. Образец кварца массой 0,2 - 0,6 г помещался в ампулу вместе с 0,4 – 3,0 мл раствора. Использовались следующие исходные концентрации: H_2O (тридистиллят); 0,001; 0,0033; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 1,6; 2,0; 2,35 моль HF на 1 кг воды. Заполнение ампул рассчитывалось из расчёта объёма ампулы, помещаемого кристалла кварца, расчётной плотности воды при задаваемых T и P и 60%-ного заполнения от этих расчётов во избежание разрыва ампулы.

$$V_{\text{раствора}} = ((V_{\text{ампулы}} - V_{\text{кварца}}) \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 0,6 \quad [1]$$

Продолжительность экспериментов по растворению кварца во фторсодержащем водном флюиде составила от 21-30 суток - для 200°C , до 14-21 суток - для 600°C . За основу такой длительности взяты данные по кинетике растворения для системы $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Manning, 1994), где говорится, что при такой продолжительности эксперимента система достигает равновесия. В системе со фторсодержащими водными растворами, насыщение по кремнезёму наблюдается уже на вторые сутки (Аксюк и Жуковская, 1998)

Продолжительность экспериментов по растворению кварца в паровой фазе фторсодержащих водных растворов составила от 14 до 43 дней. Исходные концентрации HF в растворах менялись от 0,1 до 2,91 моль/кг H_2O .

Продолжительность экспериментов по распределению фтора между жидкой и паровой фазой, составила 1 сутки. Концентрации HF используемые в эксперименте были в интервале от 0,0003 до 8,6 m_{HF}

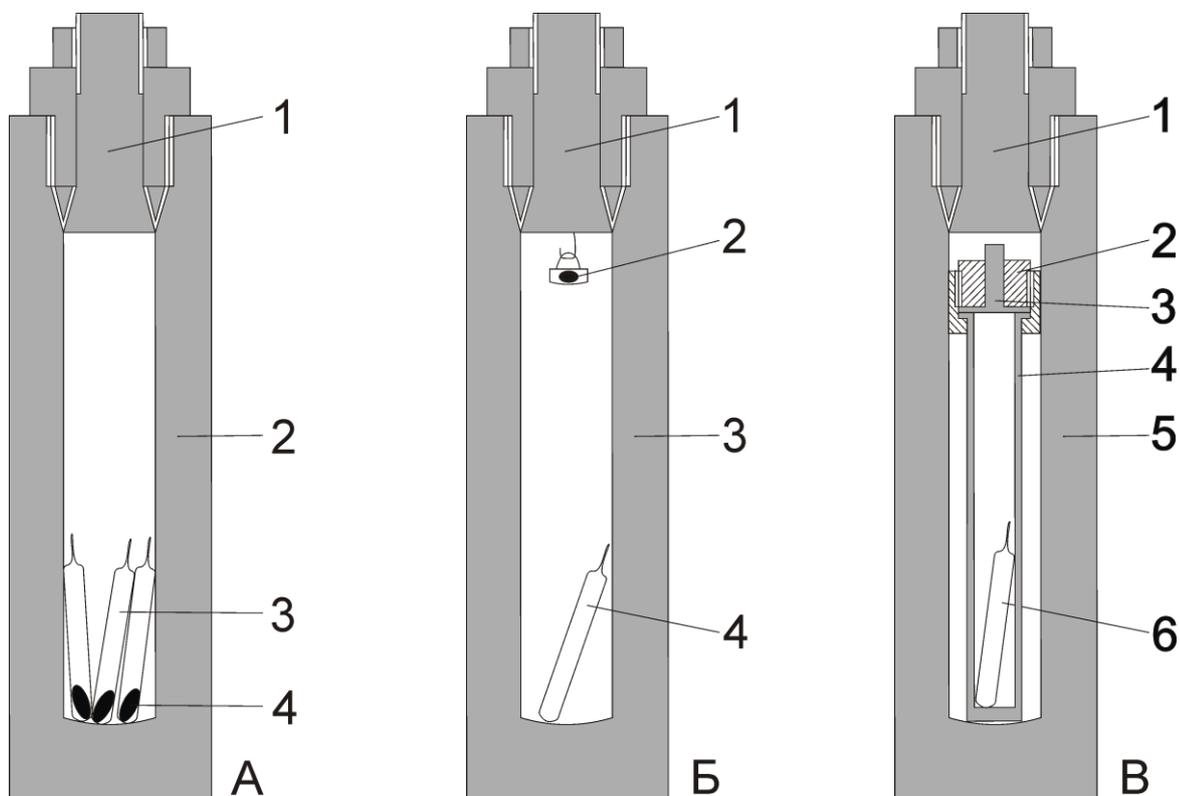


Рис. 2 Схема проведения экспериментов

А: 1 – обтюратор автоклава; 2 – автоклав; 3 – заваренные ампулы; 4 – кварцевые цилиндрики

Б: 1 – обтюратор автоклава; 2 – Pt корзинка на крючке обтюратора; 3 – автоклав; 4 – незаваренная Pt ампула с раствором

В: 1 – обтюратор автоклава; 2 – обтюратор фторопластового реактора; 3 – фторопластовая крышка; 4 – фторопластовый реактор; 5 – автоклав; 6 – незаваренная Pt ампула с раствором

После проведения эксперимента по растворимости кварца, цилиндрики кварца, подвергшиеся растворению, промывались в проточной, а затем в три – дистиллированной воде, после чего помещались на час в сушильный шкаф при температуре 60-90°C. Ампулы кипятились в растворе HCl, после чего промывались дистиллированной водой, отжигались на газовой горелке, ещё раз промывались дистиллированной водой и помещались в сушильный шкаф.

Вес гидратированной поверхности, сохранившей воду после прокаливания в сушильном шкафу – не учитывался, так как был меньше погрешности измерения, по этой же причине, в связи с малой скоростью роста не учитывался вес рекристаллизованной поверхности кристалла из раствора в момент заковки.

Концентрация растворенного кремнезема в растворе рассчитывалась по соотношению:

$$m_{\text{SiO}_2(\text{aq})} = \Delta\text{SiO}_2 / 60,0843 V_{\text{aq}}, \quad [2]$$

где $m_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$ – концентрация SiO₂ в растворе, моль/кг H₂O; ΔSiO_2 - потери массы кристалла кварца, мг; V_{aq} – масса раствора, г. Принималось, что молекулярная масса кремнезема равна 60,0843, а плотность разбавленных растворов близка к плотности чистой воды, равной при стандартных условиях 1 г/см³, изменение плотности раствора в ходе опыта, а также объёма кварца не учитывалось.

2.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения растворимости кварца во фторсодержащем водном флюиде, (включая повторные) было проведено 267 экспериментов.

Для изучения распределения фтора между жидкой и паровой фазой фторсодержащего водного раствора (включая повторные) было проведено 17 экспериментов при 200°C и 10 при 150°C.

Для изучения растворимости кварца в паровой фазе фторсодержащего водного раствора было проведено 8 экспериментов.

2.3.1. Изучение растворимости кварца во фторсодержащем водном флюиде

Для каждой изотермы и изобары, экспериментальные данные были аппроксимированы уравнениями, полученными методом наименьших квадратов. Графически эти данные представлены на рис. 3 и 4. Уравнения, по которым построены данные изображения, содержатся в диссертации, а также в работе (Коньшев и Аксюк, 2011).

В связи с большим их количеством и некоторой громоздкостью этих уравнений, их константы также были аппроксимированы методом наименьших квадратов в зависимости от температуры, в результате чего было получено общее уравнение, вида:

$$\lg m_{\text{SiO}_2} = (A_a + A_b * T + A_c * T^2) + (B_a + B_b * T + B_c * T^2) * \exp(X / (C_a + C_b * T + C_c * T^2)) \quad [3]$$

где $X = \lg m_{\text{HF}}$; T = температура в °C, а остальные – константы представлены в табл 1.

Таблица 1. Значение констант для уравнения [3]

Константа	50 МПа	R ²	100 МПа	R ²	150 МПа	R ²
A _a	-3,6318	0,952	-3,4444	0,959	-4,2114	0,998
A _b	0,00848		0,00727		0,01118	
A _c	-9,71429*10 ⁻⁶		-6,40714*10 ⁻⁶		-1,02929*10 ⁻⁵	
B _a	2,1556	0,955	2,0404	0,916	3,0138	0,989
B _b	-0,00387		-0,00341		-0,00841	
B _c	4,31429*10 ⁻⁶		2,55*10 ⁻⁶		8,07857*10 ⁻⁶	
C _a	1,0778	0,508	0,9496	0,677	2,586	0,883
C _b	-7,04857*10 ⁻⁴		-4,8*10 ⁻⁵		-0,00785	
C _c	1,32857*10 ⁻⁶		-2*10 ⁻⁷		8,45*10 ⁻⁶	

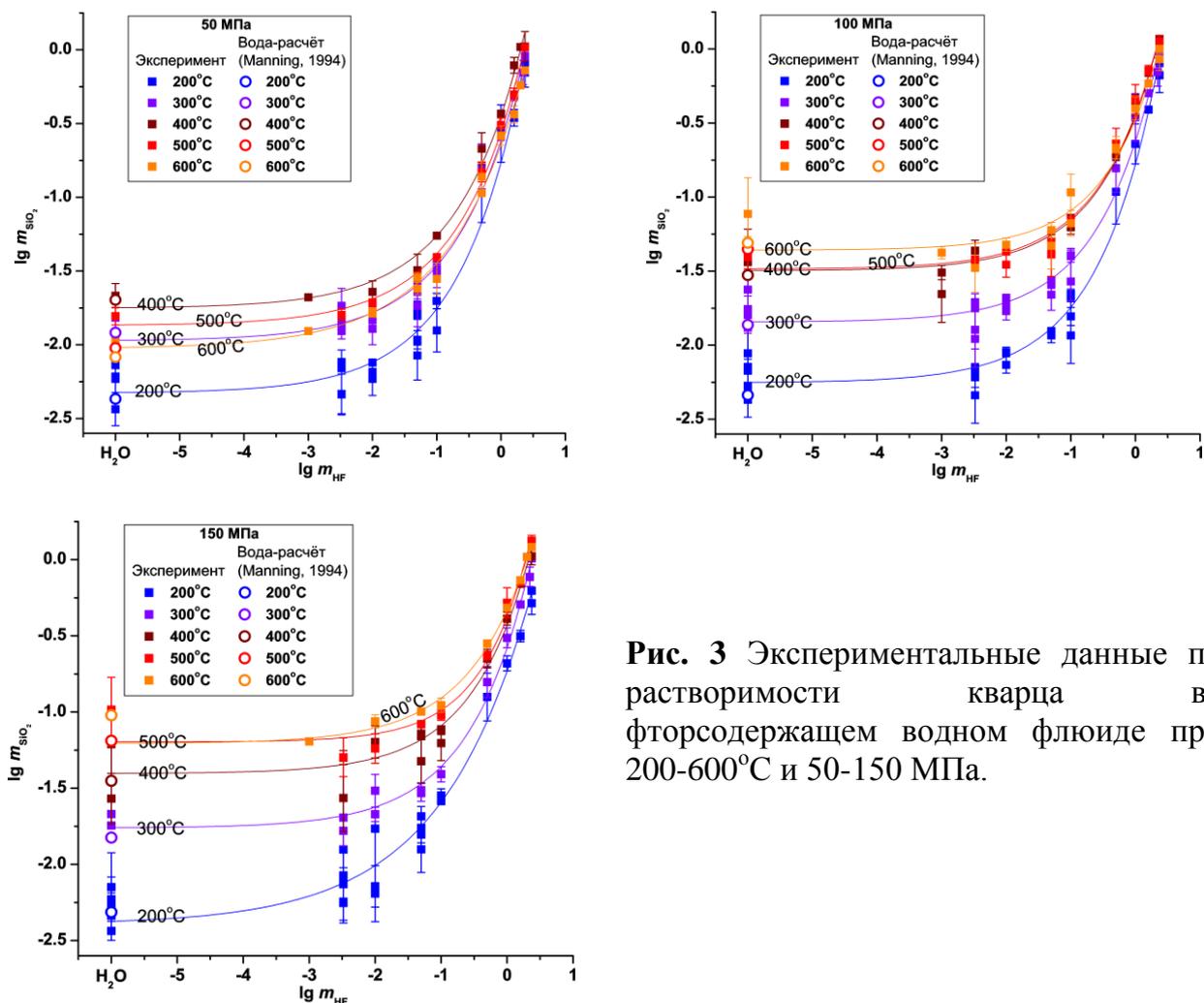


Рис. 3 Экспериментальные данные по растворимости кварца во фторсодержащем водном флюиде при 200-600°C и 50-150 МПа.

2.3.2. Влияние концентрации HF на растворимость кварца

Результаты проведённых экспериментов показали, что растворимость кварца в водных растворах с низкой концентрацией HF (до $0,01 m_{HF}$), остаётся на уровне растворимости в чистой воде. Излом изотермы наблюдается для концентраций выше $0,01 m_{HF}$, что связано с возрастанием роли кремнезём-гидроксофторидных комплексов в этих растворах.

Для концентрации HF около $0,1 m$ происходит резкий рост растворимости и уже при концентрации около $0,5 m$ все три кривые растворимости при разных давлениях имеют очень близкое значение, т.е. концентрация HF во флюиде становится фактором, вносящим главный вклад в растворимость кварца.

Так, например, при 400°C и давлении 100 МПа растворимость кварца в воде составила 1,7 г/кг H_2O , в $0,1 m_{HF}$ растворимость кварца возросла до 4 г/кг воды, в $1 m_{HF}$ до 25 г/кг H_2O , а в $2,35 m_{HF}$ уже около 70 г/кг H_2O .

В экспериментах при $T = 200^\circ C$ и $P = 150$ МПа для концентраций HF, близких к максимальным, кривая растворимости имеет несколько иной наклон, отличающийся от кривых для давлений 50 и 100 МПа (рис. 4 в, г). Это, вероятно, можно объяснить наличием частицы вида SiF_6^{2-} , на долю которой, по данным термодинамического расчёта при концентрации HF равной $2,5m$ приходится уже 3,2 % от суммарного количества растворённого кремнезёма (рис. 8). Это значение должно соответствовать по весу 19,2 % растворённого кремнезёма связанного с таким же количеством фтора в виде частицы, где на один атом Si приходится один атом F. В связи с заниженной

концентрацией растворённого кремнезёма в воде при этих Т-Р параметрах - были проведены дополнительные эксперименты по растворимости в воде, но все они дали аналогичные результаты.

При концентрации выше $1 m_{HF}$ при температурах, примерно от $400^{\circ}C$ и выше – наблюдается область ретроградной растворимости (рис 4 в, г) (для $100 MPa$ этот эффект начинает наблюдаться от $0,5 m$). В то время как область ретроградной растворимости кварца в чистой воде связана исключительно с давлением и наблюдается до давления в $75 MPa$, выше которого она исчезает (Kennedy, 1950). Подобное явление в системе с присутствием фтора, также, отмечено другими авторами (Балицкий и др., 1999).

Этот эффект очень важен для описания природных процессов с участием фтора с концентрациями выше $1 m$. Так, например, такие значения концентраций характерны для образования литий-фтористых гранитов, где при изобарическом остывании и кристаллизации магмы может происходить растворение и вынос кремнезёма за счёт только лишь отделившегося от магмы флюида, то есть без привноса флюида извне.

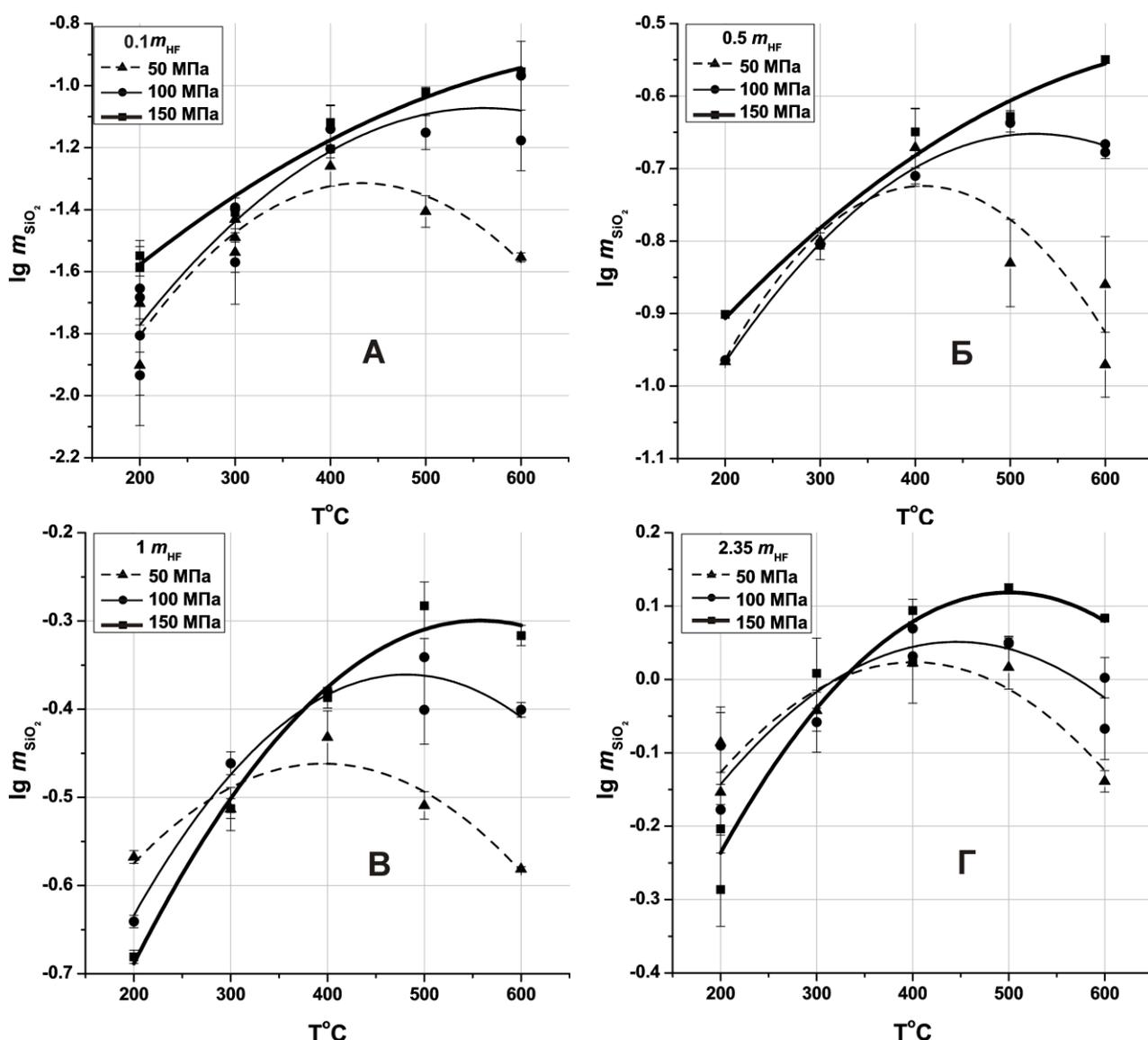


Рис. 4 Экспериментальные данные по растворимости кварца при равных m_{HF} , для всего диапазона температур и давлений эксперимента: а – $0,1 m_{HF}$; б – $0,5 m_{HF}$; в – $1 m_{HF}$; г – $2,35 m_{HF}$

2.3.3. Влияние температуры и давления на растворимость кварца

Проведенные эксперименты показали, что с ростом давления растворимость кварца повышается, а при увеличении температуры проходит через экстремум. При этом до давления 50 МПа это увеличение происходит более резко, а после 100 МПа оно менее выражено, что согласуется с уменьшением плотности воды. Инверсия температурной зависимости растворимости при малых давлениях – это типичная черта растворов второго типа (P-Q типа).

2.3.4. Влияние плотности раствора на растворимость кварца

При изобарическом увеличении температуры выше примерно 400°C наблюдается область ретроградной растворимости для 50 МПа. С повышением давления выше 100 МПа этот эффект становится менее выражен, что согласуется с данными по растворимости кварца в чистой воде (Nieuwenburg, 1935; Kennedy, 1950; Morey, 1951; и др.), где также отмечается понижение растворимости при давлениях не выше 75 МПа. Вероятно, что в этих T-P условиях влияние изменения плотности раствора начинает преобладать над влиянием концентрации фтора.

2.3.5. Заключение

Система $\text{SiO}_2^{\text{KB}}\text{-H}_2\text{O-HF}$ является системой второго типа (P-Q типа), также как и $\text{SiO}_2^{\text{KB}}\text{-H}_2\text{O}$ (Aksyuk, 1997; Kennedy, 1950; Kennedy, 1962). Если в двойной системе $\text{SiO}_2^{\text{KB}}\text{-H}_2\text{O}$ критическая точка на нижней трёхфазовой кривой находится ниже по температуре, чем критическая точка для воды (Aksyuk, 1997; Аксюк и др., 2006; Аксюк, 2009), то добавление третьего компонента в систему – HF, будет приводить к тому, что нижняя и верхняя трёхфазовая области будут сближаться. Причём, чем больше фтора будет в системе, тем больше будет происходить сближение этих областей, тем самым система всё больше и больше будет стремиться к системе первого типа (без критических явлений) (Равич, 1974). В любом случае, даже если при более высоких содержаниях HF в системе и наступит слияние этих областей, то таких случаев в природе встречено не будет, так как избыток фтора будет связан во фторсодержащие минералы типа криолита, флюорита, виллиамита. По этому, в природе, в равновесных флюидах могут наблюдаться только первые весовые проценты содержания фтора (валового).

Этими эффектами сближения полей устойчивости трёхфазных областей, вероятно можно объяснить сдвиг экстремумов растворимости в данной работе, которые с увеличением концентрации HF в эксперименте, будут перемещаться в более низкотемпературные области. Что касается верхней трёхфазовой кривой, то в природных системах, как уже говорилось выше - наличие фтора сильно понижает температуру плавления силикатных магм. Причём чем больше фтора в системе, тем при постоянном давлении температура плавления ниже.

2.4. Изучение растворимости кварца в паровой фазе водно-фторидного раствора

Полученные в результате экспериментов данные описываются уравнениями полученными с помощью метода наименьших квадратов [4]-[9].

$$\begin{aligned} & 150^\circ\text{C} \\ [m\text{HF}]_{\text{жидк}} &= -23,56 \cdot \exp(-[m\text{HF}]_{\text{исх}}/18,72) + 23,526 & (R^2=0,997) & [4] \\ [m\text{HF}]_{\text{пар}} &= 1,877 \cdot \exp([m\text{HF}]_{\text{исх}}/9,296) - 1,896 & (R^2=0,997) & [5] \\ \text{Kd}_{150^\circ\text{C}} &= 6,43 \cdot \exp(-[m\text{HF}]_{\text{исх}}/3,647) + 2,413 & (R^2=0,939) & [6] \end{aligned}$$

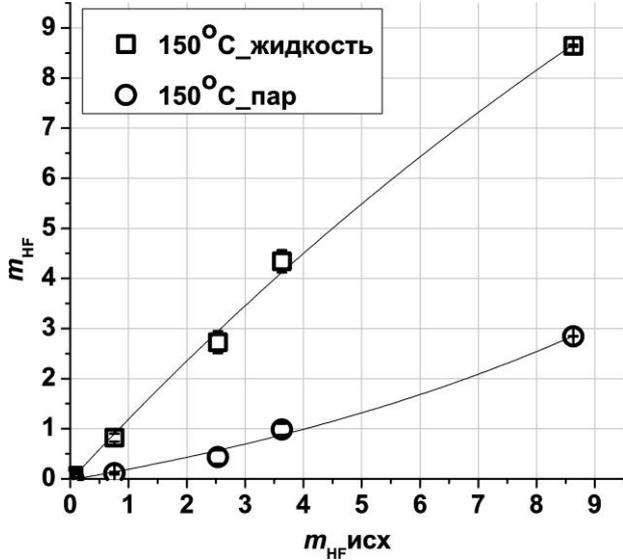
200°C

$$[m_{\text{HF}}]_{\text{жидк}} = -6,724 \cdot \exp(-[m_{\text{HF}}]_{\text{исх}}/4,716) + 6,696 \quad (R^2=0,987) \quad [7]$$

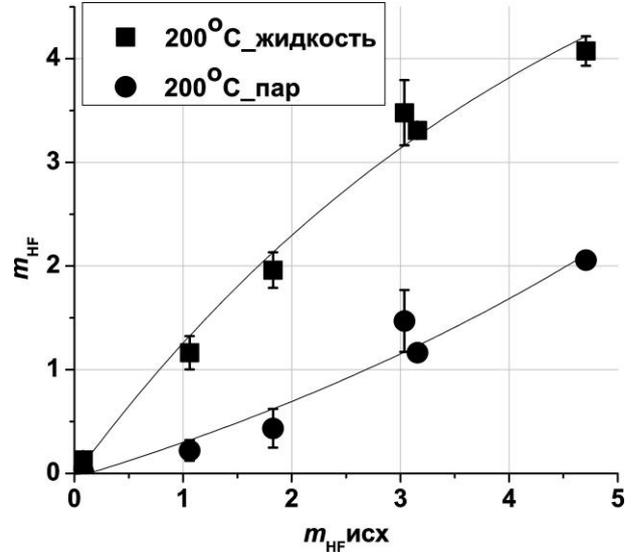
$$[m_{\text{HF}}]_{\text{пар}} = 2,122 \cdot \exp([m_{\text{HF}}]_{\text{исх}}/6,717) - 2,163 \quad (R^2=0,954) \quad [8]$$

$$Kd_{200^\circ\text{C}} = 8,055 \cdot \exp(-[m_{\text{HF}}]_{\text{исх}}/1,363) + 1,832 \quad (R^2=0,931) \quad [9]$$

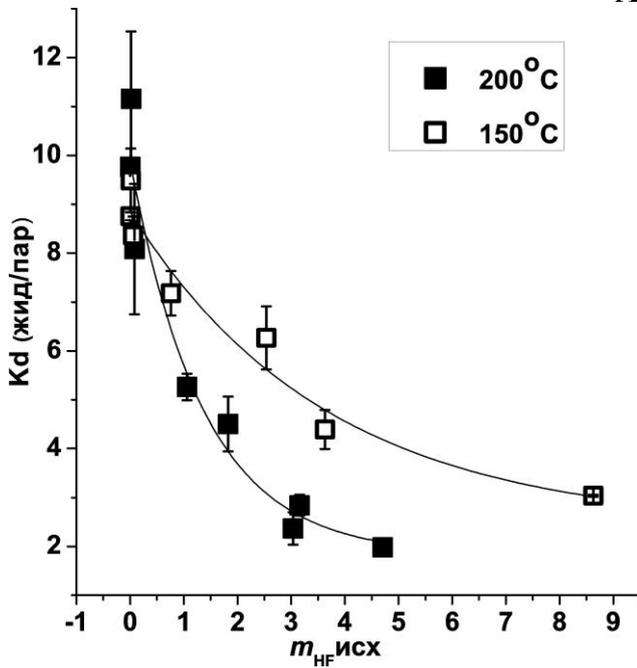
Ниже, на рис. 5 (а, б, в) представлены данные экспериментов.



А



Б



В

Рис. 5 Распределение HF между жидкостью и паром в системе HF-H₂O при: а - 150°C; б - 200°C.

в - Распределение HF между жидкостью и паром в системе HF-H₂O при 150 и 200°C

Коэффициент распределения фтора между жидкой и паровой фазой при 200°C и $m_{\text{HF}} \sim 4,0$ равен 2,0 и растет с уменьшением концентрации до 11,15 при валовой концентрации фтора около 0,003 m_{HF} . ($3,88 \cdot 10^{-3} m$ – жидкость и $3,48 \cdot 10^{-4} m$ – пар). Концентрация, при которой коэффициент будет равен 1, т.е. в точке азеотропного кипения, находится за пределами изученной области.

Коэффициент распределения фтора между жидкой и паровой фазой при 150°C и $m_{\text{HF}} \sim 4,0$ равен 4,5 и растет с уменьшением концентрации до 8,75 при валовой концентрации фтора около 0,006 m_{HF} . ($6,49 \cdot 10^{-3} m$ – жидкость и $7,42 \cdot 10^{-4} m$ – пар).

Концентрация, при которой коэффициент будет равен 1, т.е. в точке азеотропного кипения, также находится за пределами изученной области, но по сравнению с тенденцией сближения значений концентраций HF в жидкой и паровой фазах при 200°C, можно сделать вывод, что для 150°C эта концентрация будет больше.

Сравнение коэффициентов распределения кремнезема (Аксыук, 1997) и фтора между жидкостью и паром - $K_d(\text{жид/пар})$ при 200 и 150°C показывает, что при равных концентрациях HF в растворе (для $m_{\text{HF}} > 0,1$), фтор распределяется в паровую фазу, относительно жидкости, больше, чем это наблюдается для кремнезема.

2.5. Изучение растворимости кварца в паровой фазе фторсодержащего водного раствора

Полученные в результате экспериментов данные описываются уравнением, полученным с помощью метода наименьших квадратов:

$$\lg m_{\text{SiO}_2} = 1,41256 \lg m_{\text{HF}} - 1,6109 (\pm 0,228) \quad [10]$$

Из уравнения следует, что при условии четверной координации кремния (октаэдрической) общий усредненный гидроксофторидный комплекс в относительно богатой фтором паровой фазе будет отвечать составу $\text{SiF}_{1,4}(\text{OH})_{2,6}$.

Так как результаты экспериментов по растворимости кварца в паровой фазе фторсодержащих водных растворов получены впервые и сравнивать их не с чем, то была проведена экстраполяция экспериментальных данных при давлениях 50, 100 и 150 МПа в область низких давлений, полученные данные показаны на рис. 6.

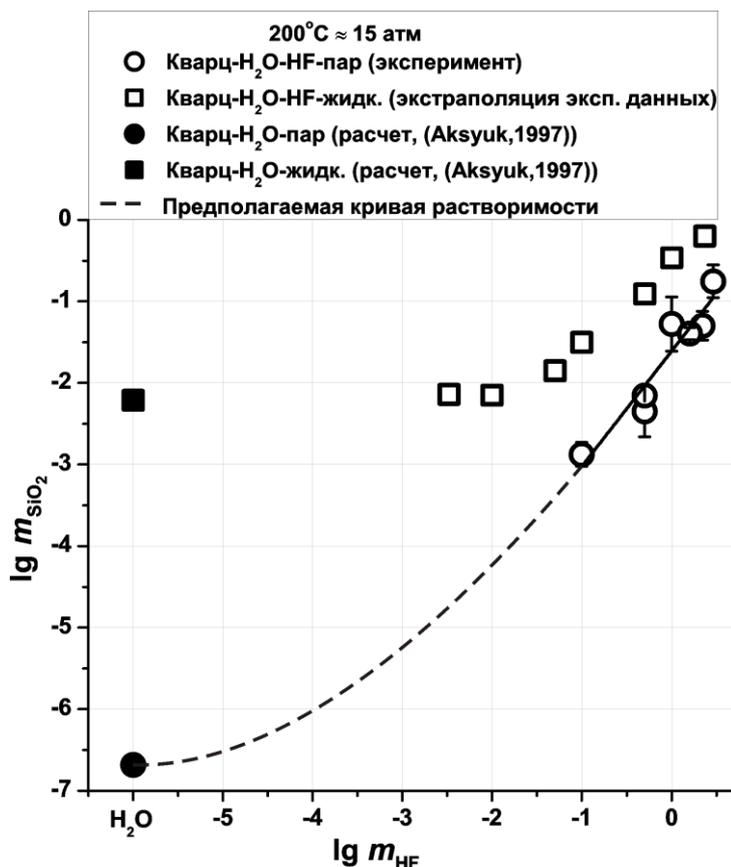


Рис. 6 Растворимость кварца в паровой фазе фторсодержащих водных растворов вблизи нижней трехфазовой линии при 200°C и $P \approx 1,55$ МПа;

Результат носит скорее качественный, нежели количественный характер, так как для точной экстраполяции не достаточно данных.

Также было рассчитано количество растворённого кремнезёма в чисто водной паровой и жидкой фазе для этих давлений и температур по уравнениям из работы А.М. Аксюка (Aksyuk, 1997), где даётся обобщение работ по растворимости кварца в пару чистой воды.

Следует отметить, что полученные данные по растворимости кварца в паровой фазе фторсодержащих водных растворов при 200°C можно рассматривать как предварительные, из-за несовершенства методики экспериментов. Эксперименты проводились в не футерованных автоклавах, изготовленных из никелевых сплавов (относительно устойчивых во фторидных растворах). Давление в автоклавах не контролировалось и рассчитывалось по чистой воде. Длительность опытов в 15 суток могла быть не достаточной для достижения равновесия в мало плотном пару, особенно при относительно невысоких концентрациях HF. Проведено ограниченное число экспериментов и не определена воспроизводимость результатов.

По предварительным оценкам, критическая точка для жидкой и паровой фазы, где концентрации кремнезёма равны - находится при концентрации выше 10 m_{HF} , за пределами области проведённых исследований.

Если продлить линию растворимости кварца в паровой фазе системы H₂O-HF до растворимости в пару чистой воды, то можно заметить, что рост растворимости в области более низких концентраций (ниже используемых в работе) происходит при меньших концентрациях HF, чем это наблюдается для жидкой фазы. Это связано, скорее всего, с тем, что в жидкой фазе фтористоводородная кислота склонна к полимеризации с образованием комплекса H₂F₂, в то время как в паровой более устойчивы мономерные формы, которые проявляют большую реакционную способность при контакте с кремнезёмом. Это может влиять на транспорт кремнезёма в низкотемпературной двухфазовой области, тем самым делая его более подвижным в паровой фазе в области низких валовых концентраций фтора.

3. РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И НКФ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ПРЕДПОЛАГАЕМОЙ ЧАСТИЦЫ ВИДА Si(OH)₃F.

Если предполагать состав частицы при условиях эксперимента по наклону растворимости, очевидно, что поскольку она имеет наклон близкий к 45° (соотношение Si/F в частице равно 1/1 (см. рис. 7)), то кажущаяся частица отвечает валовому составу вида: Si(OH)_(4-n)F_n, где $n \approx 1$.

Сходимость с наклоном в 45° показывают кривые растворимости при концентрации HF от 0,5 m и выше, и описываются выражением вида

$$\lg m_{SiO_2} = n * \lg m_{HF} + b \quad [11]$$

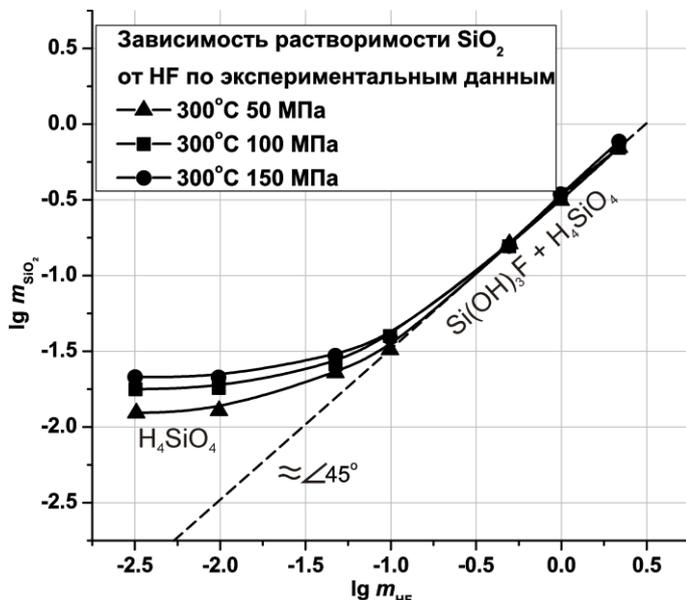


Рис. 7 Отношение Si к F в предполагаемой частице

Величина n отражает соотношение числа атомов кремния и фтора в кремнезём - гидроксофторидном комплексе. Величины n и b полученные в результате обработки экспериментальных данных представлены в таблице 2.

Табл. 2. Коэффициенты для уравнения вида $\log m_{\text{SiO}_2} = n \cdot \log m_{\text{HF}} + b$

T° C	Const	50 МПа			100 МПа			150 МПа		
		Знач.	Станд. погр.	R ²	Знач.	Станд. погр.	R ²	Знач.	Станд. Погр.	R ²
200	n	1,16	0,138	0,945	1,181	0,089	0,978	0,939	0,103	0,953
	b	-0,584	0,04		-0,596	0,026		-0,625	0,03	
300	n	1,08	0,068	0,984	1,056	0,054	0,99	1,16	0,0828	0,98
	b	-0,491	0,019		-0,48	0,015		-0,48	0,023	
400	n	1,117	0,104	0,966	1,079	0,036	0,996	1,017	0,067	0,983
	b	-0,362	0,028		-0,356	0,01		-0,335	0,019	
500	n	1,162	0,122	0,967	0,995	0,035	0,993	1,022	0,111	0,965
	b	-0,469	0,033		-0,328	0,01		-0,288	0,03	
600	n	1,099	0,069	0,98	0,975	0,039	0,994	0,931	0,046	0,99
	b	-0,588	0,019		-0,385	0,011		-0,287	0,013	

В базе данных Uniterm для частиц вида Si-F_n есть термодинамические модели, в результате моделирования по которым, её концентрация при условиях эксперимента крайне мала и ею можно пренебречь. Не учитывалась в расчетах и частица H₃SiO₄⁻, так как ее концентрации так же крайне малы (от 10⁻⁶ и меньше). Кроме этого в базе данных есть термодинамическая модель для частицы вида Si(OH)₂F₂, присутствие которой было предположено по результатам растворимости кварца в NH₄F (Куюнко, 1984). В связи с другим соотношением количества кремния к фтору в частице и из-за того, что она была обнаружена при экспериментах в системе другого состава – от неё тоже было решено отказаться.

Исходя из всего этого, было сделано предположение, что реакции растворения кварца во фторсодержащих водных флюидах будут выглядеть следующим образом:



Предполагается, что в растворе, кроме частицы H_4SiO_4 , существует ещё только одна частица кремния, отвечающая суммарному составу $Si(OH)_3F$, а концентрацию H_4SiO_4 в растворе при наших параметрах известна, так как термодинамика для этой частицы хорошо изучена. Поэтому достаточно из общего значения растворённого кварца, полученного экспериментально, вычесть концентрацию H_4SiO_4 и получим концентрацию искомой частицы $Si(OH)_3F$.

Термодинамические данные для частицы H_4SiO_4 были взяты из базы данных программы UNITERM. Концентрация этой частицы, как уже упоминалось выше, зависит, главным образом, от активности воды и остаётся практически постоянной. С увеличением исходной концентрации HF происходит незначительное уменьшение её концентрации, но её растворимость при этом остаётся на том же уровне (данные расчета по программе HCh (Shvarov, 1999) на основе данных из UNITERM для этой частицы).

$$mSi(OH)_3F = m[SiO_2]_{aq} - mH_4SiO_4 \quad [13]$$

$$mHF = mHF_{исх} - mSi(OH)_3F \quad [14]$$

Активности воды и кварца принимаются равными единице, константа равновесия для реакции будет выглядеть следующим образом:

$$\lg K = aSi(OH)_3F/aHF \quad [15]$$

Константы равновесия для этой реакции по экспериментальным данным приведены в табл. 3, а также на рис. 11.

Таблица 3. Константы равновесия для реакции [13] по экспериментальным данным, определённые по [15]

t°C	50 МПа		100 МПа		150 МПа	
	lgK	+/- 2 ST. Err	lgK	+/- 2 ST. Err	lgK	+/- 2 ST. Err
200	-0,67	0,17	-0,62	0,11	-0,48	0,1
300	-0,47	0,11	-0,44	0,1	-0,34	0,08
400	-0,2	0,13	-0,17	0,07	-0,15	0,02
500	-0,28	0,09	-0,24	0,18	-0,13	0,11
600	-0,39	0,1	-0,29	0,11	-0,33	0,25

В ходе проведённых ниже расчётов, были использованы следующие программы: комплекс программ HCh (Shvarov, Bastrakov 1999), включая подпрограммы UT-HEL и Optima, база данных Unitherm.

Свободные энергии Гиббса высчитывались при помощи подпрограммы Optima на основе экспериментальных данных. Программа UT-HEL позволяет проводить вычисление пересмотренных уравнений расчёта равновесий по модели НКФ (Helgeson et al, 1981). НКФ параметры и стандартные парциальные молярные свойства энтропии (S) и свободной энергии Гиббса (G) при 298,15K определялись, при помощи значений, полученных с помощью программы Optima. Полученные свободная энергия Гиббса и НКФ параметры этой частицы представлены в таблице 4.

Таблица 4. Стандартные термодинамические свойства (298,15 К, 1 бар), и НКФ параметры частицы $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$

НКФ	$\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$
$\Delta_f G^\circ_{298}$, cal/mol	-329671
S°_{298} , cal/(mol K)	69,69
α_1 , cal/(mol bar)	22,3602
$\alpha_2 \times 10^{-2}$, cal/mol	-24,2727
α_3 , cal K/(mol bar)	-63,3472
$\alpha_4 \times 10^{-4}$, cal K/mol	-1,0307
c_1 , cal/(mol K)	38,9917
$c_2 \times 10^{-4}$, cal K/mol bar	-38,9917
$\omega \times 10^{-5}$, cal/mol	0,0542

Расчёт с использованием модели для частицы предполагаемого состава показал удовлетворительную сходимость с данными эксперимента в интервале температур от 300 до 600°C при давлениях 100 и 150 МПа, а также при 300-400°C и 50 МПа. Влияние Т, Р и m_{HF} на суммарное содержание Si представлено на рисунке 10.

Необходимо отметить, что расчёт происходил на «кажущуюся» валовую частицу состава $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$, в то время, как на самом деле, скорее всего, существует несколько частиц, дающих суммарно этот состав. Например, это может быть состав, вида: $\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2 + \text{H}_4\text{SiO}_4$ или $\text{SiF}_4 + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$. По этому, данная модель позволяет описать процесс растворимости кварца фторсодержащими водными растворами скорее качественно, чем количественно.

Моделирование с использованием данных представленных в табл. 4 показало, что содержание водного нейтрального комплекса H_4SiO_4 остаётся на уровне растворимости кварца в чистой воде при этих параметрах, что хорошо согласуется с данными (Manning, 1994).

Точка преобладания частицы $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$ над H_4SiO_4 сдвигается в более щелочную область с увеличением температуры. (Рис. 8)

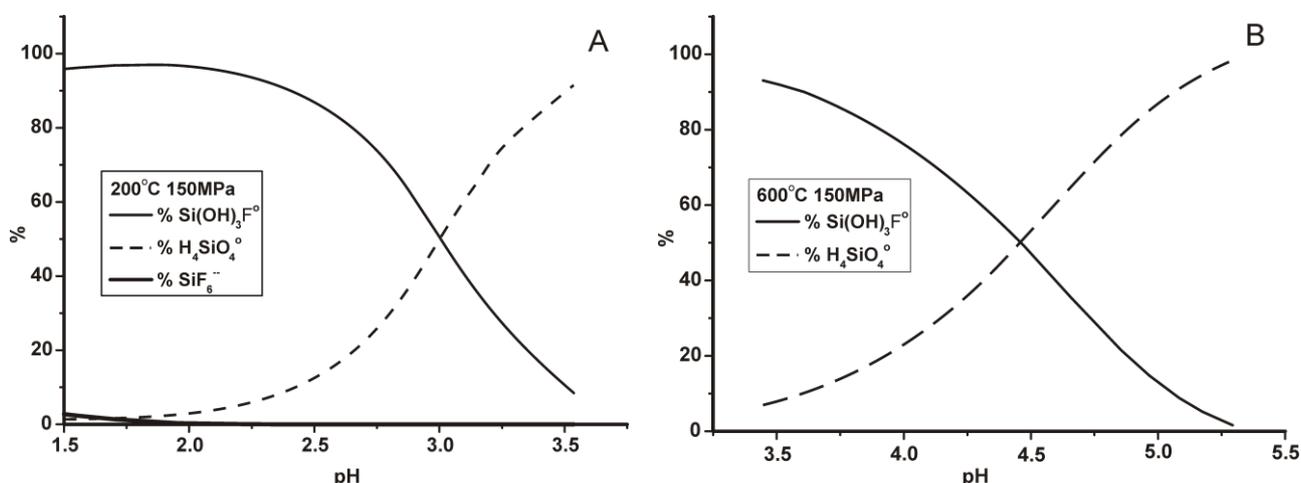


Рис. 8 Процентный вклад частиц в суммарную концентрацию кремнезёма во флюиде в зависимости от pH при: А – 200° С 150 МПа; В – 600° С 150 МПа.

На рисунке 9 показано сравнение значений свободной энергии Гиббса частицы $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$ между значениями, рассчитанными при помощи представленной

термодинамической модели с данными Ю.Б. Шаповалова (Шаповалов, Балашов, 1990). Данные имеют отличную сходимость.

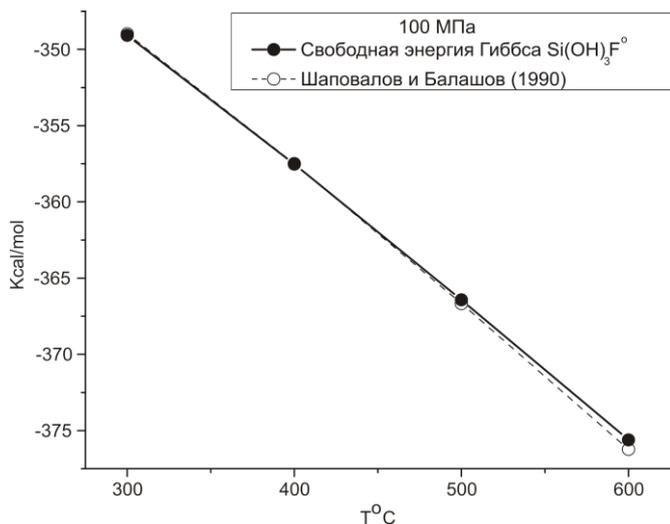


Рис. 9 Значения свободной энергии Гиббса для частицы $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$ при 100 МПа и 300-600°C в сравнении с данными (Шаповалов и Балашов, 1990).

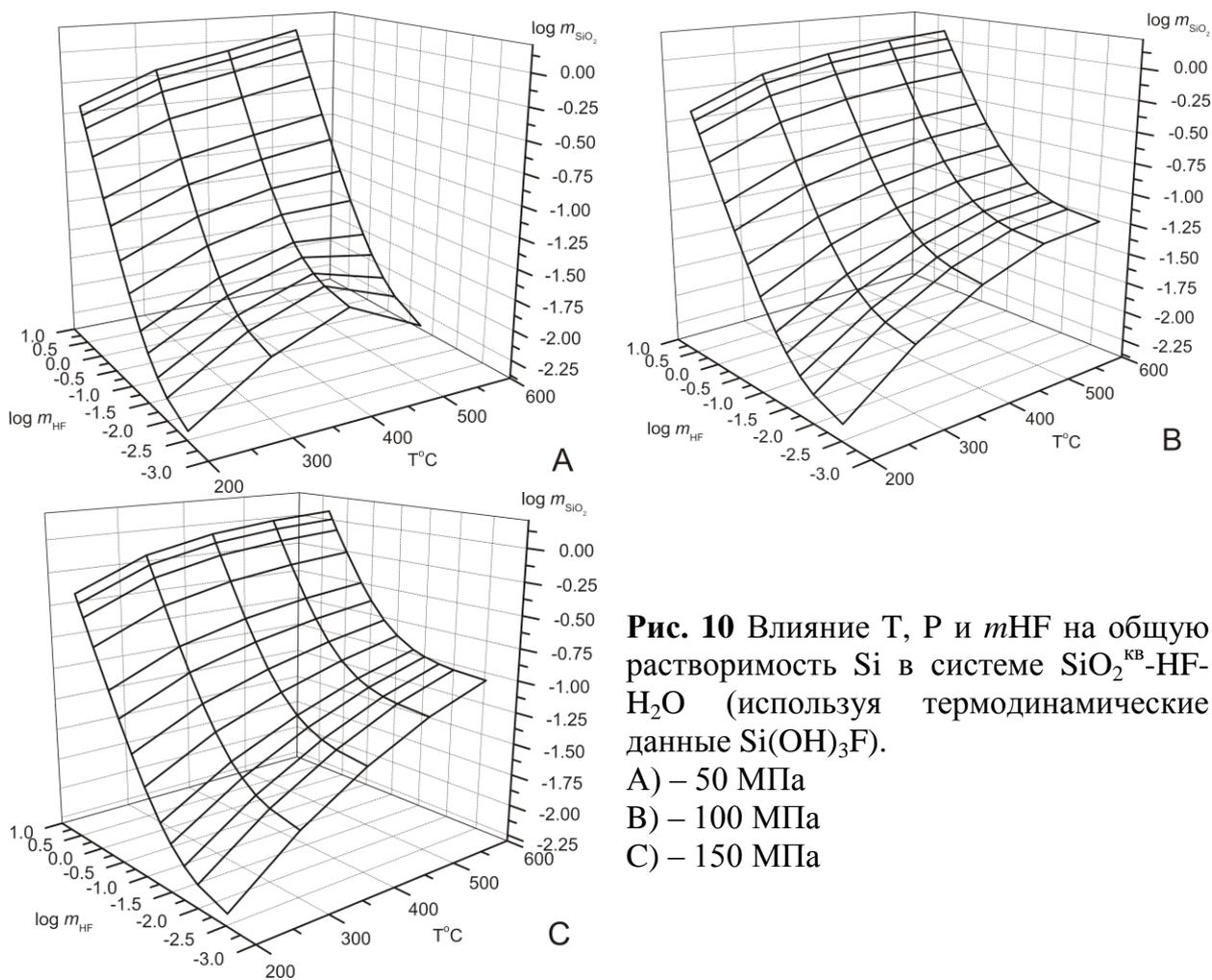


Рис. 10 Влияние T , P и m_{HF} на общую растворимость Si в системе $\text{SiO}_2^{\text{KB}}\text{-HF-H}_2\text{O}$ (используя термодинамические данные $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$).

- А) – 50 МПа
- В) – 100 МПа
- С) – 150 МПа

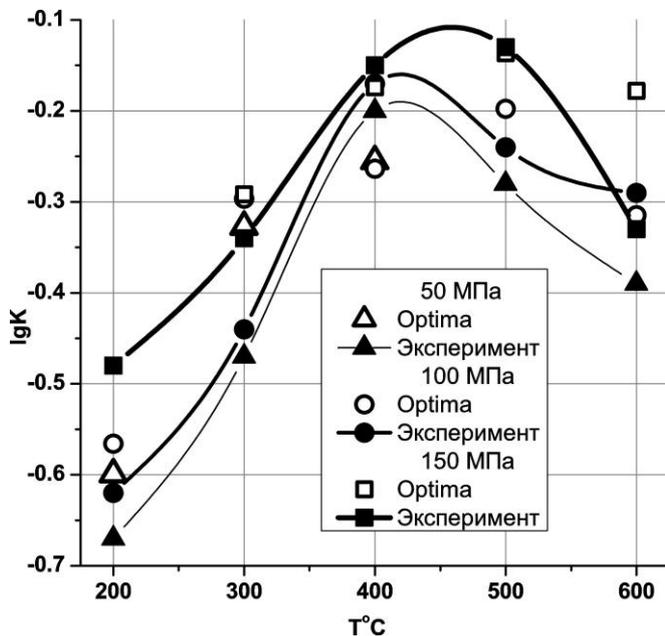


Рис. 11 Сравнение констант реакции [13] по уравнению [15] по экспериментальным данным с константами реакций, полученных по модели частицы $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$ (табл.8).

Для большего понимания того, какие частицы могут реально существовать при условиях эксперимента - необходимо провести исследования ин-ситу. Для этого необходимо синтезировать газожидкие включения в кварце и впоследствии изучить их при нагреве до состояния гомогенизации при помощи Раман-спектроскопии, позволяющей определить координационное число Si в молекуле.

4. ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ SiO_2 В ПРИРОДНОМ ФЛЮИДЕ НА ПРИМЕРЕ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ.

Количественная оценка концентраций фтора и кремнезёма в магматическом и гидротермальном флюидах имеет важное значение, так как они играют одну из главных ролей в формировании многих редкометальных и литий-фтористых гранитов, пегматитов, грейзенов, скарнов и связанных с ними месторождений полезных ископаемых. При образовании фторсодержащих пород, фтор из флюида концентрируется во фторсодержащих минералах, таких как слюды, флюорит, топаз, а также, смешиваясь с метеорными водами, частично выносится из минералообразующей системы. Поэтому использовать его содержание в породе для характеристики физико-химических условий процессов минералообразования - некорректно. Предпочтительней использовать для этого концентрацию фтора в пороодообразующем флюиде.

Концентрация валового содержания фтора в древних магматических и гидротермальных флюидах может быть количественно оценена с помощью экспериментально обоснованных минеральных геофториметров, откалиброванных на HF^0 (Аксюк, 2002).

В качестве примеров оценки концентраций кремнезема в природном флюиде, в работе рассматривается поведение кремнезема при формировании W-Mo грейзенового месторождения Акчатау в Казахстане и массивов интрузивного Кукульбейского гранитного комплекса в Восточном Забайкалье.

Кукульбейский гранитный комплекс получил развитие на данной территории в мезозое, к комплексу приурочены многочисленные Sn-W и Ta-Nb месторождения в этом районе. Это - Хангилайский гранитный плутон и генетические связанные с ним Орловское Ta-Nb и Споконенское Sn-W месторождения, а также Этыкинское Ta-Nb месторождение, приуроченное к Олдандинскому гранитному плутону.

4.1. Оценка концентрации SiO₂ в природном флюиде при образовании гранитов Акчатау.

Выбор Акчатау в качестве объекта для оценки концентрации растворённого кремнезёма в гидротермальном флюиде обусловлен тем, что это хорошо известное и достаточно изученное W-Mo месторождение обладает всеми типичными чертами, присущими грейзеновой формации и не осложнено какими-либо посторонними, более ранними или поздними геологическими процессами. На месторождении проведено систематическое бороздовое опробование грейзенов одного из главных рудных тел Акчатау – жилы 146, позволившее оценить химический и минеральный состав грейзеновых зон (Готман и Малахова, 1965). Экспериментально воспроизведены метасоматические колонки и оценены физико-химические условия образования гранитов и грейзенов Акчатау, в том числе возможные концентрации фтора во флюидах (Зарайский и др., 1994).

Становление Акчатаузского гранитного плутона происходило на глубине 4-4,2 км (Щерба, 1960), что соответствует литостатическому давлению 100-120 МПа. Концентрации растворенного SiO₂ во флюидах, связанных с Акчатаускими гранитами, оказались равными 0,23-0,26 т. Снижение концентраций фтора и кремнезема на грейзеновой и гидротермальных стадиях обусловлены как снижением температуры, так и, главным образом, разбавлением магматических флюидов метеорными водами. Для грейзенового флюида это разбавление составило почти в 3 раза.

Согласно исследованию пород и флюидных включений в рудных телах (Дорошенко и Павлунь, 1983), а также изотопных соотношений на месторождении Акчатау (Зарайский и др., 1994), устанавливается следующая последовательность и физико-химические параметры минералообразования см. табл. 5.

Табл. 5. Последовательность и физико-химические параметры минералообразования на месторождении Акчатау

Минеральная ассоциация	Т°С	Р. кбар	Состав флюида, моль/кг H ₂ O	
			<i>m</i> _{HF}	<i>m</i> _{SiO₂}
I фаза гранитов	790-770	~1,0	0,204	0,238
II фаза гранитов	750-710	~1,0	0,229	0,256
III фаза гранитов	680-650	~1,0	0,195	0,232
Q-Тоуз дайка	650	~1,0	1,820	0,903
Пегматоид (жилы)	600	~1,0	0,135	0,090
Грейзены	515-390 (500-400)	~1,0	0,042	0,055-0,053
Молибденит-кварцевая	440-320	1,2-1,0	Cl-OH-Na	
Редкометалльно-молибденит-вольфрамит-кварцевая	480-300	1,6-0,7	F-Cl-K-Na	
Пирит-вольфрамит-кварцевая	415-260	0,75-0,5	F-Cl-K-Na	
Галенит-сфалерит-кварцевая	310-150	0,35-0,55	CO ₂ -H ₂ O, H ₂ CO ₃ -Na	
Флюорит-кварцевая	180-80	~0,2	H ₂ O-Na-Ca,	
Цеолит-кальцитовая	120-60	~0,2	H ₂ O-Na-Ca	

В таблице также приведены оценки концентраций HF, полученные с помощью биотитового и мусковитового геофториметров (Аксюк, 2002) для этих ассоциаций.

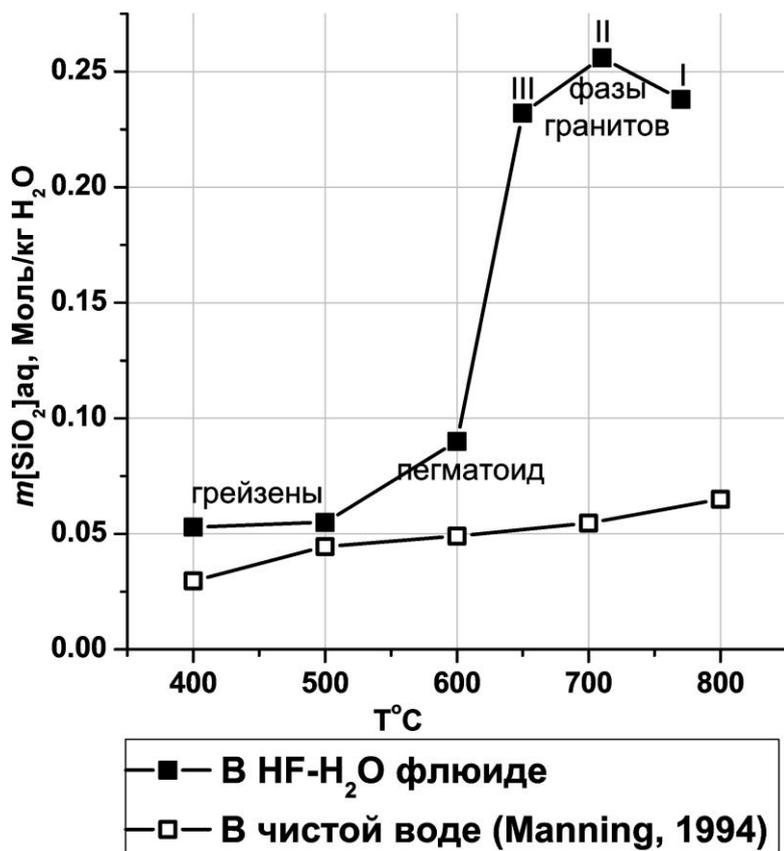


Рис. 12 Концентрация SiO₂ во флюидах месторождения Акчатау, Центральный Казахстан

К осаждению кремнезема из фторсодержащего флюида приводит как снижение температуры, так и разбавление флюида, так как и то и другое приводит к уменьшению растворимости кварца.

4.2. Оценка концентрации SiO₂ в природном флюиде при образовании Хангилайского гранитного плутона и связанных с ним Спокойнинского и Орловского месторождений, а также Этыкинского месторождения, приуроченного к Олдандинскому гранитному плутону.

Развитые в этих районах граниты образуют формационный ряд от биотитовых лейкогранитов до сильно дифференцированных литий-фтористых амазонитовых гранитов, полосчатых аплитов и пегматоидов. Хорошим индикатором этого ряда дифференциации является Zr/Hf отношение в составе гранитов, которое уменьшалось в ходе дифференциации от 25 до 5 (Зарайский и др. 2000).

Экспериментальное изучение плавления литий-фтористых гранитов, альбититов, пегматоидов и грейзеноподобных пород Орловского месторождения при давлениях 50-300 МПа воды (Аксюк, 2002) показало, что температуры их солидуса ниже, чем температура солидуса гаплогранитов примерно на 60°С.

Оценки температур образования биотитов и литиевых слюд в Орловских гранитах дали интервал 750-620°С (Аксюк, 2002). Если принять, что породы формировались при давлении близком к 150 МПа, что отвечает геологическим наблюдениям и физико-химическим оценкам (на глубине около 6-8 км) (Zaraisky et al., 1997; Аксюк, 2002), и значению $a_{H_2O} = 1$, то согласно геофториметру для литиевых слюд (Аксюк А. М. 2002), концентрации HF в магматическом флюиде ранних

(родоначальных) биотитовых гранитов Хангилайского массива были относительно высокими и составляли около $0,037 M_{HF}$ (моль/дм³) (или $0,081 - 0,106 m_{HF}$ (моль/кг H₂O)).

Для Sn-W месторождения Спокойнинское, приуроченного к Спокойнинскому штоку лейкогранитов, на основе анализа газовой-жидких включений (Коротаев и др., 1994) были получены концентрации фтора во флюиде около $0,1 M_{HF}$ (т.е. $0,219 - 0,288 m_{HF}$) при $790-650^{\circ}C$

Для рудоносных литий-фтористых амазонит-альбитовых гранитов Орловки, концентрации HF намного выше, до $0,43 M_{HF}$ ($0,884-1,241 m_{HF}$). (Аксюк, 2002). Для флюида, участвовавшего в образовании литий-фтористых гранитов на Та-Nb месторождении Этыка – $0,73 M$ ($1,501-1,604 m$), Т-Р условия для их формирования сходные с таковыми для Орловских гранитов (Аксюк, 2009).

Высокие концентрации HF во флюиде являются обязательным условием для формирования пород "слоистого" комплекса и Та-Nb оруденения в апикальной, обогащенной фторидным флюидом части гранитного купола Орловки (Зарайский и др., 1998).

Имеющиеся величины температур, давлений и концентраций фтора во флюиде позволяют оценить концентрации растворенного кремнезема в них. Такие оценки сделаны для флюидов гранитов, связанных с формированием Этыкинского, Орловского и Спокойнинского месторождений, а так же Хангилайского массива и показаны на рисунке (рис. 13). Брались минимальные значения HF во флюиде при минимальной температуре кристаллизации гранитной магмы.

Давление принималось равным 150 МПа, плотность воды рассчитывалась по модели HGK (Naar, Gallagher, Kell, 1984). Расчеты концентраций кремнезема в природных флюидах для гранитов Хангилайского района, определялись по уравнениям при $700-800^{\circ}C$ из работы (Аксюк и Коржинская, 2008), при 620 и $650^{\circ}C$ получены путём экстраполяции расчётных данных. Данные для трёх фаз гранитов Акчатау и кварц-топазовой дайки взяты из (табл. 5).

Состав флюида, $[Si]_{aq}/кг H_2O$ для чистой воды, вычислялся по уравнению представленного в работе Мэйннинга (Manning, 1994).

Таблица 6. Состав флюида, моль $[Si]_{aq}/кг H_2O$ при формировании Хангилайского bt-гранитового и Спокойнинского лейкогранитового массивов.

T ^o C	Хангилайский массив			Спокойнинский массив		
	m_{HF}	$m_{[Si]_{aq}}$	$[Si]_{aq}$ г/кг H ₂ O	m_{HF}	$m_{[Si]_{aq}}$	$[Si]_{aq}$ г/кг H ₂ O
650	0,081	0,126	7,589	0,219	0,18	10,79

Таблица 7. Состав флюида, моль $[Si]_{aq}/кг H_2O$ при формировании Орловского и Этыкинского массивов Li-F гранитов

T ^o C	Орловский массив			Этыкинский массив		
	m_{HF}	$m_{[Si]_{aq}}$	$[Si]_{aq}$ г/кг H ₂ O	m_{HF}	$m_{[Si]_{aq}}$	$[Si]_{aq}$ г/кг H ₂ O
620	0,884	0,421	25,278	1,501	0,713	42,853

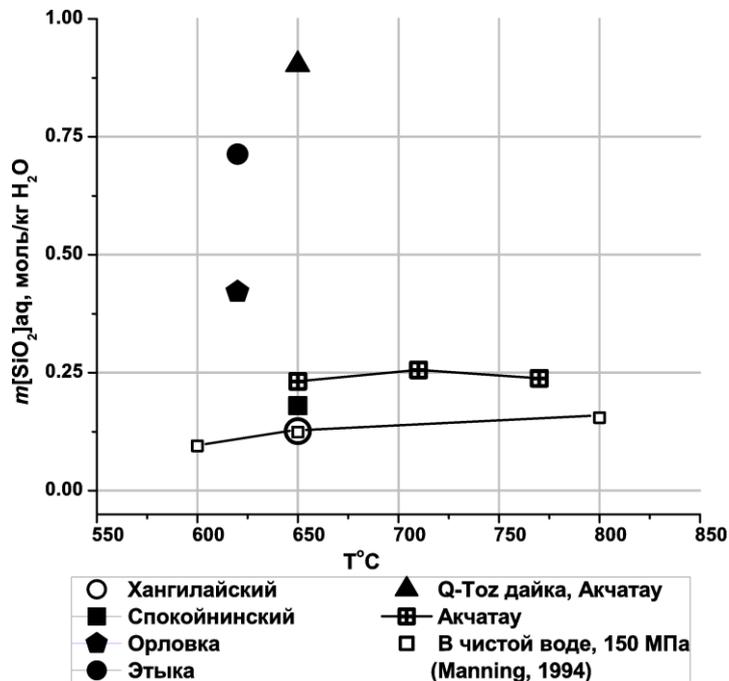


Рис. 13 Концентрации кремнезёма в природных флюидах гранитоидов Восточного Забайкалья, а также Акчатау, Казахстан

К сожалению, исследования слюд из пород гранитоидов Восточного Забайкалья образовавшихся в результате более низкотемпературных процессов (грейзеновый, гидротермальный) после кристаллизации гранитной магмы – не проводились. Скорее всего при температурах ниже 600°C – для этих пород по режиму фтора во флюиде будет наблюдаться та же картина, что и для пород Акчатау (рис. 12).

Полученные экспериментальные данные показывают (рис. 4 а в, г), что с увеличением концентрации фтора во флюиде выше 1 *m*, область ретроградной растворимости кремнезема (моль/кг раствора) начинает проявляться при давлениях больших, чем 75 МПа. То есть, как раз в том диапазоне давлений и температур, в котором происходит формирование богатых фтором гранитов и связанных с ними метасоматитов. В условиях изобарического снижения температуры, при концентрациях HF от 1 *m* и выше, примерно до температур 500°C, из-за увеличения плотности флюида – в нём может наблюдаться увеличение концентрации кремнезёма равновесной с кварцем и как следствие, интенсивный вынос кремнезёма. А на природных объектах с низким содержанием фтора во флюиде, зависимости количества кремнезёма во флюиде, равновесном с кварцем, от Т и Р будут приближены к чисто водным флюидам, где в результате изобарического снижения температуры до 500°C, для, например 0,1-0,5 *m*_{HF} в исходном флюиде (рис. 4 а, б) будет отмечаться, главным образом, осаждение кремнезёма.

Описанное выше, можно наглядно изобразить в виде графика осаждения кремнезёма при изобарическом снижении температуры из фторсодержащего водного флюида, без учёта его разбавления метеорными водами, в % относительно начальной концентрации кремнезёма во флюиде при 150 МПа и изначальных концентрациях фтора во флюиде: 0,1 *m*_{HF}, что характерно для лейкогранитов и связанных с ними Sn-W и W-Mo месторождений; 1,6 *m*_{HF}, что характерно для Li-F гранитов типа Этыкинских (рис. 14).

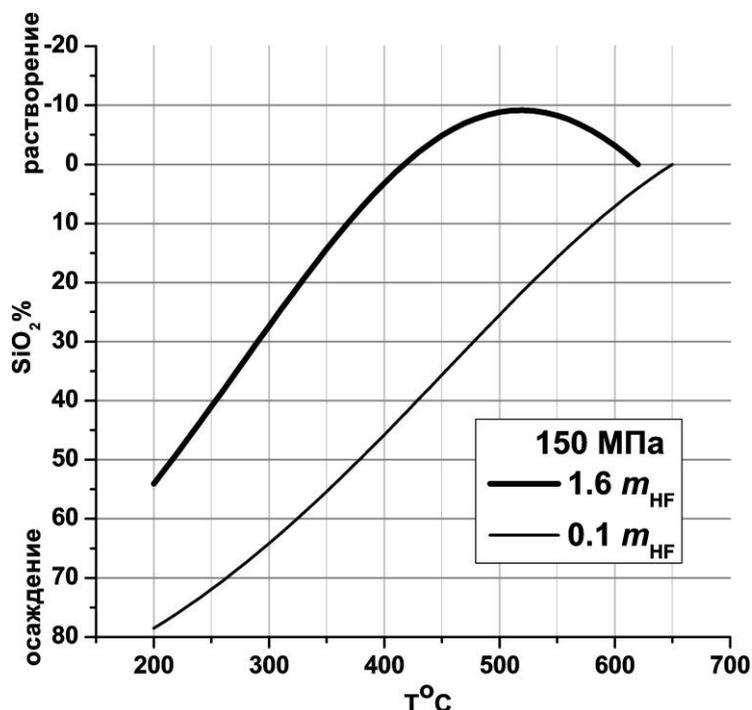


Рис. 14 Осаждение кремнезёма из равновесного с кварцем фторсодержащего водного флюида при изобарическом снижении температуры без учёта его разбавления метеорными водами.

Похожие закономерности наблюдаются и в природе. Так в апикальных частях орловского и этыкинского штоков, наблюдается некоторое обеднение по валовому количеству кремнезёма, вплоть до того, что многие авторы описывали эти породы как граносиениты. А на спокойнинском штоке отмечается площадное окварцевание (образование кварцевой шляпы).

Сравнение концентрации кремнезёма в равновесном с кварцем флюиде между Sn-W месторождением Спокойнинское в Восточном Забайкалье и W-Mo месторождения Акчатау в Центральном Казахстане показывают, что концентрации кремнезёма во флюиде связанном с образованием гранитов у них схожи. При этом, флюиды последних магматических дифференциатов акчатаузской магмы показывают сродство по концентрации фтора и кремнезёма во флюиде (кварц-топазовая дайка) с флюидом Li-F гранитов Восточного Забайкалья – Орловки и Этыки.

Следует иметь в виду, что предложенная модель - это крайний, не отражающий всех природных процессов случай, так как до сих пор не известна форма нахождения кремнезёма и фтора во флюидах. В природных флюидах обязательно должны находиться щелочные металлы, которые прежде всего будут связываться с фтором, также в их присутствии, при гидротермальном синтезе кварца отмечается возникновение т.н. «тяжёлой фазы» (Бутузов, 1957; Румянцев, 1972). На некоторых из перечисленных объектах отмечается кипение флюида (Бычков и др, 2010) так что нахождение во флюиде чистого HF также теоретически возможно. К тому же, как показано в работе Г.П. Зарайского (Зарайский, 1999), основной вклад в растворение кремнезёма могут вносить полевые шпаты, как обладающие большей растворимостью по отношению к кварцу, в результате чего флюид может оказаться пересыщенным по отношению к кристаллическому кварцу до уровня равновесия с метастабильным аморфным кремнезёмом. В результате возникновения такого пересыщения может наблюдаться кристаллизация метастабильного кристобалита, так как он обладает более быстрой кинетикой роста по сравнению с кварцем. Впоследствии, с течением времени кристобалит может перейти в α -кварц, если же остывание происходит быстро, то кристобалит может остаться устойчивым в метастабильной области неопределённо долгое время, что также отмечается многими авторами на природных объектах. Так что в природе основной перенос и

переотложение кремнезёма в результате воздействия флюида плутоногенных объектов, скорее всего, происходят по пути пересыщения кремнезёмом и метастабильного осаждения кристобалита (Коноплева и др., 2004), в то время как представленные в данной работе концентрации кремнезёма показывают лишь концентрации равновесные с кварцем. При этом процессы, происходящие в данной упрощённой системе показывают реальные закономерности, наблюдаемые в природе.

Заключение

Экспериментально полученные новые количественные данные по растворимости кварца во фторсодержащих водных флюидах позволяют оценивать поведение кремнезёма, его растворение, перенос и осаждение. Это необходимо для лучшего понимания физико-химических условий образования гранитных плутонов, с которыми могут ассоциировать месторождения Nb, Ta, Li, Be, РЗЭ, а также связанных с ними постмагматических процессов, к которым зачатую приурочены месторождения W, Sn, Mo.

Публикации по теме диссертации

1. Аксюк А. М., А.А. Конышев (2004) Экспериментальное изучение растворимости кварца в водно-фторидном растворе при 400°C и 50-150 МПа // Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Тезисы докладов. М. С. 1-2.2. Конышев А.А., Аксюк А.М. Экспериментальное изучение растворимости кварца в водно-фторидном флюиде при температурах 200-400°C и давлениях 50-150 МПа. XV Российское совещание по экспериментальной минералогии, Сыктывкар, 2005, с. 175-178.
3. Аксюк А.М., Г.П. Зарайский, Ю.Б. Шаповалов, А.А. Конышев. Оценки концентраций фтора и кремнезема при грейзенизации на примере месторождения Акчатау. Петрология и рудоносность регионов СНГ и Балтийского щита. Петрография XXI век. Материалы X всероссийского петрографического совещания. Апатиты, 2005, с. 16-18.
4. Конышев А.А., Аксюк А.М. Экспериментальная растворимость кварца во фторидных растворах при 200°C и 50-150 МПа и расчет содержаний возможных частиц кремнезема // Геология, полезные ископаемые и геоэкология Северо-Запада России. XVII молодежная научная конференция. Петрозаводск, 2006, с. 91-94.
5. Aksyuk A.M., Konyshev A.A. Topaz geofluorimeter and estimations of HF and SiO₂ concentrations in some geological fluids. Understanding the genesis of ore deposits: To meet the demands of the 21st century. 12th Quadrennial IAGOD Symposium. Moscow, 2006, p. 1- 4.
6. Аксюк А.М., Конышев А.А., Коржинская В.С. Экспериментальные исследования распределения фтора между жидкостью и паром при 200°C и растворимости кварца в паровой водно-фторидной фазе. Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Краткие тезисы, Москва, 2007, с.1-2.
7. Аксюк А.М., Коржинская В.С., Конышев А.А., Некрасов А.Н. Экспериментальные исследования растворимости кварца в водно-фторидных растворах при T = 700 - 1000°C и P = 1-5 Кбар. Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Краткие тезисы, Москва, 2007, с.3.
8. Конышев А.А., Аксюк А.М. Экспериментальная растворимость кварца во фторсодержащем водном флюиде при температуре 500°C и 50-150 МПа и расчет возможных частиц кремнезема – Тезисы доклада. Материалы XXII Всероссийской

молодежной конференции “Строение литосферы и геодинамика”, ИЗК СО РАН, Иркутск, 2007, с. 129-130.

9. **Коньшев А.А., Аксюк А.М. Экспериментальная растворимость кварца во фторсодержащих водных флюидах при 200-400°C и 50-150 МПа и расчёт содержаний возможных частиц кремнезёма. Геохимия, 2008, № 8, с. 890-897**

10. Коньшев А.А., Аксюк А.М. Расчёт значений ΔG $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$ при 200-500°C и 50-150 МПа по экспериментальным данным. Материалы XX российской молодежной конференции Геология, полезные ископаемые и геоэкология Северо-Запада России. Петрозаводск, 2009, с. 91-94.

11. Konyshev A.A. Thermodynamic properties of Si-species in the HF-H₂O System at 200-600°C, 50-150 MPa and m_{HF} up to 2.5. Электронные материалы XIII международной конференции EMPG, Тулуза, Франция, 2010.

12. Коньшев А.А., Аксюк А.М. Расчет содержаний $\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}$ в системе SiO_2 -HF-H₂O при 200-600°C, 50-150 МПа и m_{HF} до 2,5. Материалы XXI российской молодежной конференции Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии. Санкт-Петербург, 2010, том 2, с. 26-29.

13. Коньшев А. А., Аксюк А. М. Экспериментальное исследование растворимости кварца в системе H₂O-HF и возможный механизм окварцевания вмещающих пород на примере природных объектов. Электронный научно-информационный журнал Вестник Отделения наук о Земле РАН, 2011, том 3, NZ6038, doi:10.2205/2011NZ000168

<http://dx.doi.org/10.2205/2011NZ000168>

14. Коньшев А.А., Аксюк А.М. Оценка содержания кремнезёма во флюиде некоторых редкометалльных месторождений, на основе экспериментальных исследований растворимости кварца в системе Q-H₂O-HF. Материалы XXII российской молодежной конференции Геология, полезные ископаемые и геоэкология, исследования молодых. Апатиты, 2011, с.128-131.