

## Экспериментальное исследование растворимости кварца в системе $H_2O-HF$ и возможный механизм окварцевания вмещающих пород на примере природных объектов

А. А. Конышев, А. М. Аксюк

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

[konyshv@iem.ac.ru](mailto:konyshv@iem.ac.ru), [aksyuk@iem.ac.ru](mailto:aksyuk@iem.ac.ru), факс: 8 (496 52) 46205, тел.: 8 (496) 5225861

*Ключевые слова:* растворимость, кварц, фторидные растворы, кристаллизация, Этыка

**Ссылка:** Конышев, А. А., А. М. Аксюк (2011), Экспериментальное исследование растворимости кварца в системе  $H_2O-HF$  и возможный механизм окварцевания вмещающих пород на примере природных объектов, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6038, doi:10.2205/2011NZ000168

Фтор, наравне с водой, углекислотой и хлором, является одним из основных компонентов природных гидротермальных флюидов. Наибольших концентраций в природных флюидах фтор достигает при образовании литий-фтористых гранитов и связанных с ними пегматитов, в грейзенах, а также в пегматитах высокощелочных пород. Концентрации фтора и кремнезема во флюиде являются одними из главных факторов формирования кварцевых жил и зон окварцевания околожилных метасоматитов на грейзеновых и редкометальных пегматитовых месторождениях.

По данным авторов, Т-Р условия и концентрации фтора во флюиде для различных природных объектов, связанных с грейзеновой или редкометальной минерализацией, были различными. Породы Хангилайского плутона (Восточное Забайкалье) формировались при давлении близком к 100 МПа (на глубине около 6-8 км) [Zaraisky et al., 1997; Аксюк, 2002]. В Хангилайском плутоне выделяют три фазы внедрения: самую раннюю, образовавшую Центральный (собственно Хангилайский) массив; более молодую фазу лейкогранитов, образовавшую Спокойненский шток и заключительную фазу литий-фтористых гранитов, (Орловский шток). По нашим оценкам, концентрация фтора во флюиде при образовании биотитовых гранитов Хангилайского массива составляла около  $0.037-0.075 M_{HF}$  (моль/дм<sup>3</sup>) (или  $0.157 - 0.234 m_{HF}$  (моль/кг  $H_2O$ )) [Аксюк, 2002]. При образовании лейкогранитов и, связанного с ними Sn-W месторождения Спокойнинское, характерны магматические флюиды с концентрациями фтора около  $0,024 - 0.064 M_{HF}$  (т.е.  $0.1 - 0.2 m_{HF}$ ) при  $790-650^\circ C$  [Коротяев, 1994]. Для рудоносных литий-фтористых амазонит-альбитовых гранитов Орловского штока, концентрации HF намного выше - до  $0.43 M$  ( $1.226-1.697 m$ ). Оценки температур образования биотитов и литиевых слюд в гранитных породах Орловского штока дали интервал по температуре  $750-620^\circ C$  [Аксюк, 2002]. Близкие величины концентрации фтора во флюиде отмечаются при образовании онгонитоподобной дайки на W-Mo месторождении Акчатау (Казахстан) - около  $0.45-0.63 M$  ( $1.8 m$ ) и для флюида, участвовавшего в образовании литий-фтористых гранитов на Ta-Nb месторождении Этыка -  $0.73 M$  ( $2.08-2.88 m$ ), Т-Р условия для их формирования сходные [Аксюк, 2009].

На основе этих оценок были проведены эксперименты по нахождению количества растворённого кремнезёма во фторсодержащем водном флюиде, равновесном с кварцем. Растворённый кремнезём определялся по потере веса образца кварца после опыта. Эксперименты по растворению кварца проводились в автоклавах с задаваемым давлением, в герметичных золотых и платиновых ампулах с фторсодержащим водным раствором, с концентрациями в исходном растворе от чистой воды до  $2.5 m_{HF}$ . Давление в автоклаве задавалось за счёт его заполнения расчётным количеством воды. Длительность экспериментов составляла 2-4 недели для температур от  $200$  до  $600^\circ C$  и давлений  $50-150$  МПа. Кварц брался из ядра керамического пегматита, Сев. Карелии. Результаты экспериментов аппроксимированы уравнениями [1-10] и [17-21]. Таким же образом были обработаны данные других авторов [уравнения 10-14] [Шаповалов, Балашов, 1990], [уравнения 15-16] [Аксюк, Жуковская, 1998]. Вычисления для температур  $700-1000^\circ C$  проводились по уравнениям, взятым из [Аксюк, Коржинская, 2008].

Понижение температуры и давления часто рассматриваются как универсальные причины осаждения кварца, хотя в системе кварц-вода, по данным опубликованным в работе [Kennedy,

1950], при давлении ниже 75 МПа наблюдается зона ретроградной растворимости, когда при понижении температуры вместо осаждения кварца получаем его растворение (рис. 1). Подобное явление, также отмечено для кварца [Балицкий и др., 1999].

Таблица.

| 50 МПа  |  |               |      |
|---------|--|---------------|------|
| 200°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -2.318 + 1.558 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.990)$ | $R^2 = 0.952$ | [1]  |
| 300°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.974 + 1.366 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 1.017)$ | $R^2 = 0.982$ | [2]  |
| 400°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.752 + 1.306 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 1.023)$ | $R^2 = 0.987$ | [3]  |
| 500°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.881 + 1.339 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 1.031)$ | $R^2 = 0.992$ | [4]  |
| 600°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.916 + 1.230 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.898)$ | $R^2 = 0.818$ | [5]  |
| 100 МПа |  |               |      |
| 200°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -2.271 + 1.513 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.971)$ | $R^2 = 0.972$ | [6]  |
| 300°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.846 + 1.231 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.906)$ | $R^2 = 0.968$ | [7]  |
| 400°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.532 + 1.080 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.901)$ | $R^2 = 0.961$ | [8]  |
| 500°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.515 + 1.140 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 1.078)$ | $R^2 = 0.956$ | [9]  |
| 600°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.309 + 0.843 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.781)$ | $R^2 = 0.864$ | [10] |
| 300°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -2.021 + 1.459 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 1.315)$ | $R^2 = 0.992$ | [11] |
| 400°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.568 + 1.103 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 1.108)$ | $R^2 = 0.991$ | [12] |
| 500°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.324 + 0.916 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.858)$ | $R^2 = 0.999$ | [13] |
| 600°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.307 + 0.905 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.996)$ | $R^2 = 0.994$ | [14] |
| 600°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.557 + 1.422 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 1.302)$ | $R^2 = 0.917$ | [15] |
| 700°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.515 + 1.398 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 1.435)$ | $R^2 = 0.906$ | [16] |
| 150 МПа |  |               |      |
| 200°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -2.314 + 1.591 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 1.286)$ | $R^2 = 0.899$ | [17] |
| 300°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.763 + 1.192 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.929)$ | $R^2 = 0.988$ | [18] |
| 400°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.485 + 1.067 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.957)$ | $R^2 = 0.919$ | [19] |
| 500°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.201 + 0.833 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.752)$ | $R^2 = 0.941$ | [20] |
| 600°C   | $\lg m_{\text{Si-sol}} = -1.212 + 0.882 \cdot \exp(\lg m_{\text{HF}} / 0.959)$ | $R^2 = 0.995$ | [21] |

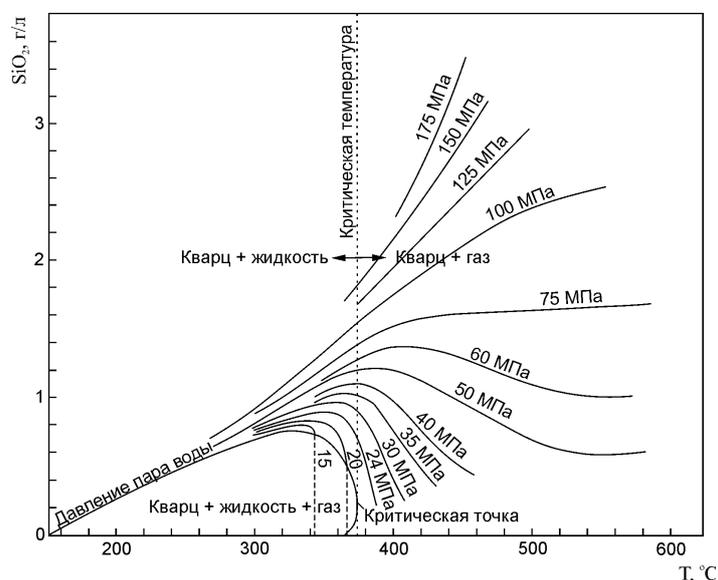
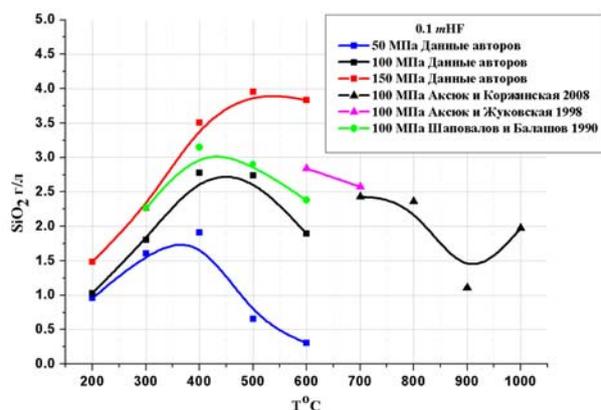


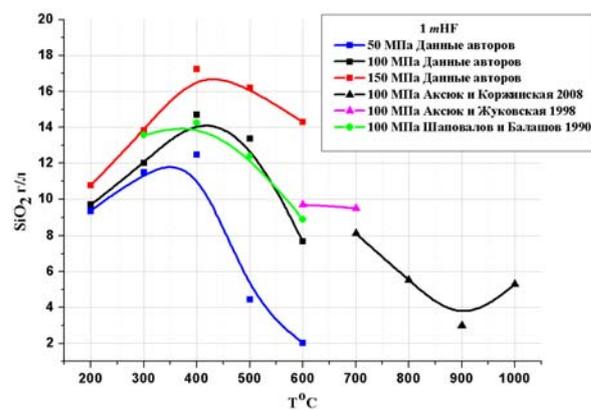
Рис. 1 Диаграмма растворимости кварца в системе кварц-вода по данным [Kennedy, 1950]

Полученные экспериментальные данные показывают (рис. 2, 3, 4, 5), что с увеличением концентрации фтора во флюиде область ретроградной растворимости кремнезема (моль/кг раствора) начинает проявляться при давлениях больших, чем 75 МПа, так как в этих Т-Р условиях влияние изменения плотности раствора начинает преобладать над влиянием концентрации фтора. То есть, как раз в том диапазоне давлений и температур, в котором происходит формирование богатых фтором гранитов и связанных с ними метасоматитов. С увеличением концентрации фтора, область ретроградной растворимости смещается также в

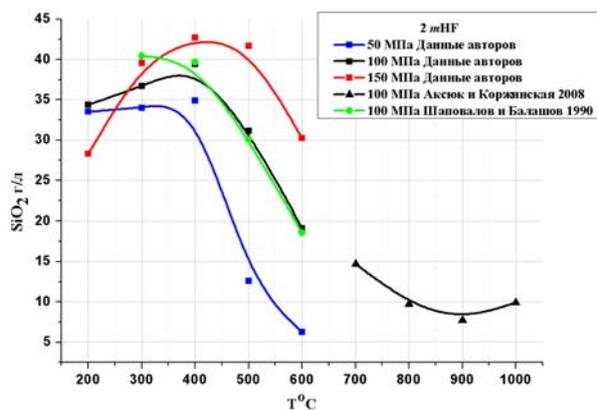
более низкотемпературную область. Из чего следует, что на природных объектах с низким содержанием фтора во флюиде, количество кремнезёма во флюиде, равновесном с кварцем, будет больше по сравнению с флюидами без фтора. И в то же время, их зависимости от Т и Р будут приближены к чисто водным флюидам.



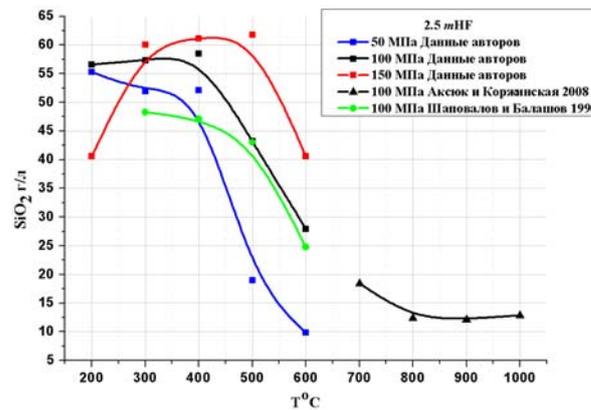
**Рис. 2** Диаграмма растворимости кварца при 0.1  $m_{HF}$  в исходном растворе по данным экспериментов разных авторов.



**Рис. 3** Диаграмма растворимости кварца при 1  $m_{HF}$  в исходном растворе по данным экспериментов разных авторов.



**Рис. 4** Диаграмма растворимости кварца при 2  $m_{HF}$  в исходном растворе по данным экспериментов разных авторов.



**Рис. 5** Диаграмма растворимости кварца при 2.5  $m_{HF}$  в исходном растворе по данным экспериментов разных авторов.

Так, например, при концентрации HF в исходном 0.1  $m$  растворе (рис. 2, характерном для олово-вольфрамовых месторождений и рудопроявлений) при постоянном давлении и падении температуры от 800 до 400°C растворится 15,5 вес. % кварца, а при дальнейшем падении с 400 до 200°C должно выпасть в осадок около 65% растворённого кремнезёма. При концентрации HF в исходном 2  $m$  растворе, (рис. 4, характерном для литий-фтористых гранитов типа Орловских) при постоянном давлении и падении температуры с 800 до 400°C происходит растворение 74 вес. % кварца, а при дальнейшем падении температуры с 400 до 200°C происходит осаждение лишь только около 13% растворённого кремнезёма. При дальнейшем увеличении фтора во флюиде (до 2,5  $m_{HF}$ ) – осаждение кремнезёма из раствора практически не происходит.

Отсюда следует, что при более высоком содержании фтора во флюиде кремнезём может становиться более подвижным компонентом в более широких Т-Р областях по отношению к малофтористым флюидам. При этом непосредственно в апикальных частях массивов может происходить или нет интенсивное окварцевание. Возможно, это явилось одним из главных факторов образования «кварцевой шляпы» на Спокойненском месторождении и отсутствие таковой на Орловском.

Даже если учитывать снижение равновесных концентраций фтора и кремнезема на грейзеновой и гидротермальных стадиях, обусловленных как снижением температуры, так и, главным образом, разбавлением магматических флюидов метеорными водами, то количество растворённого кремнезёма при 200°C в объектах с повышенным содержанием фтора всё равно может преобладать над выпавшем кремнезёмом, по сравнению с началом процесса растворения. Конечно, 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, на некоторых из перечисленных объектах и отмечается кипение флюида [Бычков и др., 2010]. 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.

Предложенная модель, не смотря на вышеприведенные ограничения, позволяет получить, хотя и приближенные, так как расчёты даны для системы Qtz-H<sub>2</sub>O-HF, но всё-таки количественные оценки процессов окварцевания и основных факторов, влияющих на этот процесс на редкометальных месторождениях.

### Литература

- Аксюк А. М. (2002), Экспериментально-обоснованные геофториметры и режим фтора в гранитных флюидах. *Петрология*. Т. 10, № 6. С. 628-642.
- Аксюк А. М. (2009), *Режим фтора в глубинных гидротермальных флюидах и приповерхностных водах*. Автореферат докторской диссертации. Москва. 59 с.
- Аксюк А. М., Т. Н. Жуковская (1998), Растворимость кварца в водных растворах фтористоводородной кислоты при температурах 500-1000°C и давлениях 100-500 МПа. *ДАН*, 301, № 2, с. 244-247.
- Аксюк А. М., В. С. Коржинская (2008), Растворимость кварца в водных растворах при высоких температурах, давлениях и концентрациях фтора. *Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(26) ISSN 1819 – 6586*. URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2008/informbul-1\\_2008/hydroterm-1.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/hydroterm-1.pdf)
- Балицкий В. С., Л. В. Балицкая, Х. Ивасаки, Ф. Ивасаки. (1999) Перенос кремнезема и рост кристаллов высокотемпературного кварца в сверхкритических водных флюидах. *Геохимия*. №. 5. С. 451-457.
- Бычков А. Ю., С. С. Матвеева, Т. М. Сущевская, С. Ю. Некрасов, А. В. Игнатов (2010), Изотопно-геохимические критерии динамики режима фильтрации гетерогенных флюидов при фомировании месторождений грейзеновой формации. *Материалы XIX симпозиума по геохимии изотопов им. Академика А.П. Виноградова*, Москва, стр 46-49.
- Зарайский Г. П. (1999), Условия неравновесного окварцевания пород и образования кварцевых жил при кислотном метасоматозе. *Геология рудных месторождений*. Т. 41. № 4. С. 294–307.
- Коротаев М. Ю., С. С. Матвеева, Ю. Ю. Алехина, Е. Н. Бахраков, М. Н. Ким, Т. Г. Павлова (1994), Геохимическая модель грейзенообразования. *Экспериментальные проблемы геологии*, Стр. 419-446.
- Kennedy D. C. (1950), A portion of the system silica-water. *Economic geology* v. 45. №7, pp. 629-653.
- Shapovalov Yu. B., V. N. Balashov (1990), *Quartz solubility in hydrofluoric acid solutions at temperatures between 300 and 600°C and 1000 bar pressure. Experiment-89. Informative volume*. М.: Nauka, p. 72-74.
- Zaraisky G. P., A. M. Aksyuk, Yu. B. Shapovalov et al. (1997), Petrography and geochemistry of Li-F granites and pegmatite-aplite banded rocks from the Oplovka and Etyka tantalum deposits in Eastern Transbaikalia, Russia. *Mineral Deposits: Research and Exploration*. Rotterdam: Balkema, p. 695-698.