

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕРЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ЭНДОГЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

А.И. Мальшев

Институт геологии и геохимии Уральского отделения РАН

620151, г. Екатеринбург, Почтовый пер., 7

E-mail: malyshev@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 11 июля 2003 г.

Для эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов определяющее значение имеют фазовые переходы «газ–жидкость». Одним из наиболее интересных компонентов эндогенных флюидов является сера. Так как ее критическая температура попадает в самый центр возможного температурного диапазона магматических расплавов, то в высокотемпературных процессах в зависимости от конкретных РТ-условий она может находиться как в жидком, так и в газообразном состояниях. Сброс серы во многом определяется «трассой» прохождения флюидов по РТ-диаграмме устойчивости серы и ее соединений. При пересечении РТ-условий зон серной отгонки равновесие многих высокотемпературных реакций, протекающих с участием газообразных соединений серы, резко смещается в сторону сброса серы в жидкий конденсат. Именно здесь наиболее интенсивно протекают процессы массового сульфидообразования, т.к. в щелочной высокотемпературной среде молекулярная сера оказывается практически единственным и очень мощным окислителем для транспортируемых газами металлов. Крайняя простота и предельно высокое значение изложенных фактов и логических построений заставляют рассматривать все вышеизложенное на уровне первично-понятийных постулатов, на которые с необходимостью должна опираться теория рудогенеза.

Ключевые слова: *сера, фазовый переход, флюид, сульфид, рудообразование.*

FEATURES OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SULFUR AND THEIR IMPORTANCE FOR THE ENDOGENIC ORE-FORMING

A.I. Malyshev

Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS

Phase transitions «gas–liquid» are the determining factor for evolution of high-temperature endogenic fluids. Sulfur is one of the most interesting components of endogenic fluids. Its critical temperature gets in the center of a possible temperature range for magmatic melts. So it can be both in liquid, and in gaseous states in high-temperature processes depending on specific PT-conditions. Separation of liquid sulfur in many respects is determined by «route» of passage of fluids under the PT-diagram of stability of sulfur and its compounds. Balance of many high-temperature reactions passing with participation of sulfur group gases is sharply dislodged aside separation of liquid sulfur into a liquid condensate at intersection of PT-conditions of sulfur condensation zones. Processes of a mass sulphide-forming most intensively proceed here since in alkaline high-temperature environment molecular sulfur appears practically single and very strong oxidant for metals transported by gases. Extreme simplicity and extreme high importance of all above-stated principles force to consider that they are the fundamental postulates on which the theory of ore-forming should be based by all means.

Key words: *Sulfur, phase transition, fluid, sulphide, ore-forming.*

Введение

В данной работе автор постарается показать, что сульфидные, а также многие оксидные эндогенные месторождения, формально разобценные по составу и геологическим обстановкам локализации, в действительности едины по сути рудообразующего процесса. И эта единая суть эндогенного рудообразования во многом определяется особенностями физико-химических свойств элементарной серы. Критические параметры и ряд других свойств серы имеют определяющее значение для поведения серы в высокотемпературных эндогенных процессах. Особенности свойств серы представляют собой важнейший фактор аккумуляции многих d- и p-металлов.

Особенности физико-химических свойств серы

Сера является одним из наиболее интересных компонентов высокотемпературных эндогенных флюидов. Ранее особенности ее поведения в высокотемпературных эндогенных процессах кратко рассматривались в работах [Мальшев, Молошаг, 2000; Мальшев, 2000а, 2000б, 2001]. Так как критическая температура серы попадает в самый центр возможного температурного диапазона магматических расплавов, то в высокотемпературных процессах в зависимости от конкретных РТ-условий она может находиться как в жидком, так и в газообразном состояниях.

Второй важный момент, который имеет большое значение в высокотемпературной геохимии серы, это прогрессирующая с ростом температуры радикализация ее молекул. Если при нормальной температуре пары серы представлены, в основном, восьмиатомными замкнутыми кольцами, то в критической точке это уже разомкнутые цепи со средним числом атомов в молекуле 2,78. Все это определяет резкий рост в высокотемпературных условиях химической активности серы. Существенный вклад в рост химической активности серы при повышении температуры вносит радикализация молекул серы – разрыв кольцевых молекул с образованиями цепочечных структур, заканчивающихся высокоактивными атомами с неспаренными электронами.

В конденсированном состоянии общая тенденция к радикализации молекул серы осложняется явлением полимеризации. В интер-

вале 120-155° С жидкая сера состоит из восьмиатомных кольцевых молекул, которые при 155-160° С начинают разрываться, переходя в открытые цепи. При температуре 160° С происходит интенсивное образование полимерных цепочек серы, что обуславливает повышение вязкости расплава. Дальнейшее нагревание выше 190° С ведет к уменьшению средней длины таких цепей. Таким образом, высокотемпературный расплав серы представляет собой сконцентрированную смесь высокорекреационноспособных радикалов.

Значение фазовых переходов «газ–жидкость» в эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов

Фазовые переходы «газ–жидкость» играют важнейшую роль в ходе эволюции эндогенных флюидов. При охлаждении высокотемпературной газовой смеси и достижении критической температуры одного из веществ, составляющих смесь, происходит дегомогенизация смеси с образованием границ раздела «газ–жидкость». Эти процессы приводят к образованию высокотемпературного конденсата, в который сбрасывается избыток вещества с наиболее высокой критической температурой. Здесь до определенной степени возможна аналогия с процессами кристаллизации магматического расплава. Как при охлаждении магмы в силикатном расплаве начинается образование и рост кристаллов, так и в высокотемпературном флюиде происходит образование капелек жидкости и их укрупнение. Однако, кроме сходства здесь имеется и очень существенное различие. В отличие от остаточного магматического расплава в остаточном высокотемпературном флюиде отсутствуют силы поверхностного натяжения, и он, согласно газовым законам, стремится равномерно распределиться по всему доступному пространству. В то же время образовавшийся высокотемпературный конденсат, напротив, благодаря наличию сил поверхностного натяжения, стремится занять минимальный объем. Это делает возможным быстрое разделение флюида на конденсированную и остаточную газовую фазы. Если в магме остаточный расплав и растущие кристаллы могут длительное время находиться совместно, то в высокотемпературных флюидных потоках возможна быстрая сепарация на остаточную газовую смесь и высо-

котемпературный конденсат, концентрирующийся на стенках газовых полостей.

Основное условие, определяющее исчезновение различий между жидкостью и газом, — превышение критического уровня давления для данного вещества, в природных многокомпонентных газовых смесях, как правило, не реализуется. Избыточное количество вещества, достигшего критической температуры, будет сброшено в компактную форму конденсата, находящегося под общим давлением газовой смеси. При этом в составе газовой смеси останется лишь та часть вещества, которая обеспечит равенство парциального давления паров данного вещества его критическому давлению. При дальнейшем понижении температуры, давление остаточных паров этого вещества будет следовать линии насыщения, тогда как избыток вещества будет сбрасываться в конденсат.

Газовая и конденсатная части флюида имеют различные физические свойства. Прежде всего, они имеют разную плотность, так как в составе газовой фазы накапливаются более легкие компоненты. Для поведения газовой составляющей флюида, как мы уже отмечали, наиболее существенной особенностью является стремление равномерно распространиться по всему доступному пространству, тогда как конденсированным состояниям свойственно формирование молекулярных агрегатов с минимальной поверхностью. Помимо этого, на поведение конденсатной составляющей при ее контакте с вмещающими породами большое влияние оказывает наличие или отсутствие эффекта смачиваемости. Эти различия в физических свойствах делают возможным пространственное разобщение газовой и конденсатной составляющих флюида. Это разобщение происходит путем гравитационной сепарации или благодаря отрыву более мобильной газовой фазы от конденсатной части в процессе движения флюида.

Вышесказанное позволяет утверждать, что в эволюции эндогенных флюидов при сколь угодно высоких значениях общего флюидного давления возможны фазовые переходы “газ-жидкость”. Можно предполагать, что эти переходы имеют большое значение для химической эволюции эндогенных флюидов. Причем наибольший вклад в эту эволюцию следует ожидать от тех летучих компонентов, у которых, во-первых, критические параметры попадают в температурный интервал существования магматических и постмагматических флюидов, и, во-

вторых, которые достаточно широко распространены для того, чтобы изменение их физического состояния обусловило значительные изменения физико-химических свойств флюида в целом. Наиболее распространенным компонентом эндогенных флюидов является вода. Поэтому, прежде всего, следует отметить большое значение линии конденсации воды. По своей сути эта РТ-граница представляет собой мощный геохимический барьер, на котором происходит смена кислотно-щелочного режима эндогенных флюидов. Как известно, основными летучими компонентами, входящими в состав магматических и постмагматических флюидов, являются H_2O , SO_2 , H_2S , HCl и CO_2 . При температурах, превышающих температурную границу перехода воды из жидкого состояния в газообразное, все эти соединения переносятся в форме химически инертных молекул, и поэтому не проявляют кислотного действия.

В то же время, высокотемпературные пары воды, взаимодействуя с вмещающими породами, выносят окислы щелочных металлов. Физические свойства наиболее распространенных щелочей ($LiOH$, $NaOH$, KOH) таковы, что в высокотемпературном флюиде они могут находиться лишь в конденсированном состоянии. В конденсированном состоянии находятся и галогениды щелочных металлов — продуктов реакции широко распространенных в составе эндогенных флюидов галогеноводородов с окислами щелочных металлов вмещающих пород. Под воздействием высокотемпературных паров воды они также в значительной степени преобразуются в щелочной конденсат. Это становится возможным благодаря образованию летучих галогенсодержащих соединений и их выводу из зоны конденсата:

$$NaCl_{(расплав)} + H_2O_{(г)} \rightarrow NaOH_{(расплав)} + HCl_{(г)} \uparrow.$$

Расплавленные щелочи и газообразный хлористый водород по разному распределяются в сечении газового потока: первые в виде конденсата оседают на стенках газовых полостей, тогда как второй равномерно распределяется по всему объему газовой струи. Разные физические состояния и, как следствие, резко различная концентрация в разных частях флюидного потока не позволяют им в полном объеме вступить в реакцию нейтрализации. Поэтому в эндогенном флюиде в высокотемпературных условиях возможно одновременное присутствие конденсата щелочей, хлористого водорода и сероводорода. Именно конденсат расплавленных щелочей оказыва-

ет характерное щелочное воздействие на вмещающие породы. При этом происходит извлечение из вмещающих пород двуокиси кремнезема. При снижении температуры и пересечении температурной границы перехода воды из парообразного состояния в жидкое ситуация быстро меняется на противоположную. Появление водного конденсата и растворение в нем H_2S , HCl , SO_2 и CO_2 приводит к быстрой нейтрализации конденсата щелочей и смене щелочного характера эндогенного флюида на ярко выраженный кислотный. В этих условиях происходит сброс транспортируемой эндогенными флюидами SiO_2 . Одновременно из-за резкой смены носителя происходит сброс и транспортируемых флюидом благородных металлов.

Что касается более высоких температур, то при температурах выше критической температуры воды находится область, в которой господствуют конденсат щелочей и зоны отгонки элементарной серы.

Щелочной конденсат высокотемпературных эндогенных флюидов активно взаимодействует с вмещающими породами, извлекая кроме двуокиси кремнезема и другие окислы d- и p-элементов. Это обусловлено способностью d- и p-элементов проявлять в резко щелочной среде кислотные свойства и реагировать со щелочами с образованием солей, в которых соответствующий элемент выступает в качестве кислотообразующего: $NaAsO_2$, K_2CrO_4 , K_2FeO_4 , $Na[Pb(OH)_6]$, $K[Pt(OH)_6]$ и др. Таким образом, щелочной конденсат высокотемпературных эндогенных флюидов выступает в качестве извлекателя и аккумулятора рудных компонентов. Транспортёром рудных компонентов является сам газовый поток, переводящий в аэрозоль или

срывающий под большим давлением капли щелочного конденсата с вмещающих пород. При этом конденсат нейтрализуется галогеноводородами, а рудные элементы переходят в состав галогенидов. При повторном осаждении рудных галогенидов в зонах щелочного конденсата они вновь образуют соли с выделением улетучивающихся галогеноводородов. Этот процесс захвата газовым потоком и повторного осаждения рудных элементов мог бы продолжаться до бесконечности, и мы никогда бы не имели сколь-либо значительных запасов руд d- и p-металлов, если бы на пути высокотемпературных эндогенных флюидов не располагались зоны серной отгонки.

С геологической точки зрения критические параметры серы и ее фазовая диаграмма представляют большой интерес, так как критическая температура попадает в интервал возможного существования магматических расплавов, а линия насыщения паров в подкритической области лежит в области температур постмагматического газо-гидротермального процесса. Критическое давление серы и линия насыщенных паров лежат в области сравнительно низких, с геологической точки зрения, давлений. Но поскольку в качестве давления насыщенных паров серы можно рассматривать ее парциальное давление в составе эндогенного флюида, то для высокбарических эндогенных флюидов становится возможным достижение давлений насыщения серы при сравнительно низких ее относительных концентрациях. Вышесказанное иллюстрирует рис. 1, где пунктирными линиями показано положение относительных изобар серы, при которых происходит насыщение ее паров. Как можно видеть с ростом давления

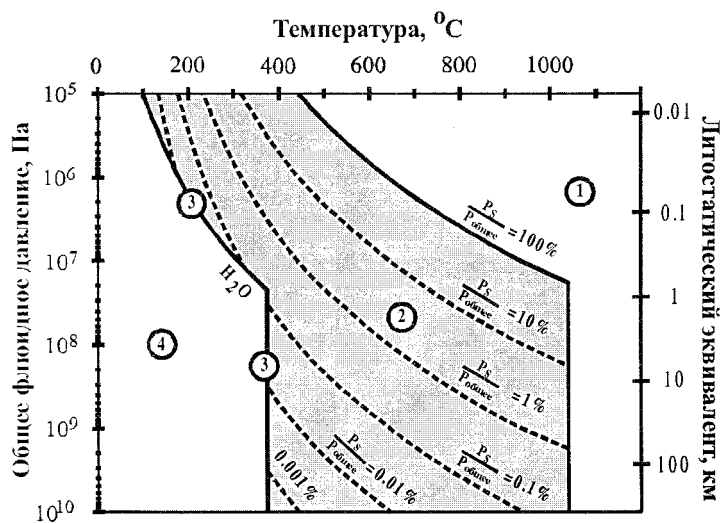


Рис. 1. Диаграмма химической устойчивости соединений серы.

1 – зона газообразной серы; 2 – область зон серной отгонки и массового сульфидообразования за счет перехвата металлов жидкой высокотемпературной серой; 3 – зона отложений самородной серы (барьер нейтрализации); 4 – зона образования сернистой и серной кислот, сульфитов и сульфатов.

понижается относительное содержание серы, необходимое для насыщения ее паров, достигая ничтожно малых значений для наиболее высокобарических флюидов.

При пересечении магматическим флюидом линии насыщения или линии критической температуры происходят спонтанная конденсация и сброс избыточной серы. Благодаря этому, на пути преимущественного движения высокотемпературных эндогенных флюидов возможно существование зон «отгонки» серы, в которых сера сбрасывается из газообразного состояния и из состава серосодержащих летучих соединений (H_2S , SO_2) в жидкий конденсат. Именно здесь наиболее интенсивно протекают процессы массового сульфидообразования, т.к. в щелочной высокотемпературной среде молекулярная сера оказывается практически единственным и очень мощным окислителем для транспортируемых газами металлов. Барьер водной нейтрализации является зоной возможного устойчивого существования собственно самородной серы. При попадании серы в кислую среду зоны водного конденсата, она окисляется, образуя сернистую и серную кислоту, а при реакции с соединениями металлов – их соли. Все это соответствует показанным на рис. 1 зонам химической устойчивости серы и ее соединений.

Содержание серы в высокотемпературных эндогенных флюидах

Тесная связь газообразных соединений серы с вулканическими извержениями известна с древнейших времен. Однако их содержание в общем количестве вулканических газов (без учета воды и воздуха) не отличается стабильностью, меняясь от следовых количеств до преобладающих значений [Мальшев, 2000б]. Из-за высокой изменчивости содержания газообразных соединений серы в поверхностных газовых выходах судить об общем содержании серы в магме по этим анализам весьма затруднительно. Однако в последнее время появились данные [Наумов и др., 1997] о средних концентрациях наиболее распространенных летучих компонентов (H_2O , CO_2 , S, Cl, F) магматических расплавов различных типов – от ультраос-

новных до кислых. В частности, средние концентрации серы рассчитывались с использованием 665 анализов. Для данной работы из всех определявшихся летучих компонентов определяющее значение имеет соотношение H_2O/S . Именно вода и элементарная сера имеют критические параметры, определяющие важнейшие геохимические рубежи в эволюции эндогенных флюидов. Критические параметры остальных летучих компонентов находятся в диапазоне более низких температур (например, $HCl - T_{кр} = 51,4^\circ C$, $CO_2 - T_{кр} = 30,85^\circ C$), т.е. в области господства водных растворов. В то же время парциальное давление высокотемпературных паров воды, как правило, составляет основу давления эндогенных флюидов. Поэтому при изучении влияния физических переходов «газ-жидкость» на эволюцию высокотемпературных эндогенных флюидов в первом приближении достаточно учесть давление газообразных соединений серы в составе их смеси с парами воды, парциальным давлением остальных летучих компонентов флюида можно пренебречь.

Средние значения H_2O/S по данным [Наумов и др., 1997] и наши оценки по этим данным возможных парциальных давлений серы и родственных ей газов относительно их смеси с водой приведены в таблице 1. Выполненные при составлении таблицы пересчеты крайне просты и соответствуют переводу весовых соотношений веществ в соотношения их газовых давлений. При этом учитывается, что в составе моля таких серосодержащих газов как H_2O и SO_2 собственно серы содержится в 2,78 раз меньше, чем в составе паров элементарной серы при критической температуре ($S_{2,78}$).

При кристаллизации расплавов газообразные соединения серы, как наименее растворимые, должны выделяться в первую очередь. Поэтому реальные парциальные давления серы или ее газообразных соединений относительно их смеси с парами воды могут лишь превышать те значения, которые приведены в табл. 1. На рис. 2 пунктирными линиями показано положение линий насыщения паров серы при различных ее концентрациях в газовой смеси (относительных изобар¹ насыщения паров серы) и экспериментальные данные по определению

¹ Относительная изобара здесь и далее – линия постоянного отношения парциального давления паров серы к общему давлению их смеси с парами воды.

Отношения H_2O/S по [Наумов и др., 1997] и наши оценки возможных парциальных давлений серы и родственных ей газов относительно их смеси с высокотемпературными парами воды для различных типов магматических расплавов

SiO ₂	H ₂ O/S	Относительные парциальные давления, %	
		S _{2,78} *, %	смесь H ₂ S + SO ₂ , %
75,26	130	0,16	0,43
56,21	31	0,65	1,78
50,60	7,2	2,73	7,24
49,29	8,3	2,38	6,35
42,5**	4,2	4,6	11,8

Примечание. *При расчете относительного парциального давления использовано среднее число атомов молекуле S при критической температуре $N=2,78$. **Определено экстраполированием данных [Наумов и др., 1997] в область ультраосновных расплавов.

общего давления эндогенного флюида на момент формирования горных пород. Как можно видеть, относительная изобара насыщения паров серы при $\frac{P_s}{P_{S+H_2O}} = 2,5\%$ проходит по само-

му центру экспериментально определенных РТ условий в магматических флюидах. Как следует из табл. 1 относительная изобара 2,5 % соответствует содержанию серы в основных расплавах с весовым соотношением $H_2O/S = 7,2 \div 8,3$.

Поэтому эндогенные флюиды, выделяющиеся из основных расплавов, при последующем остывании должны неизбежно пересечь линию конденсации серы с относительным

парциальным давлением ее паров 2,5 %. Далее они должны последовательно сбрасывать избыточную серу при пересечении всех линий конденсации с прогрессивно понижающимся относительным давлением паров серы вплоть до достижения уровня 0,01 % и менее на пересечении водного барьера нейтрализации. Протекающие при этом химические реакции перевода серы из состава серосодержащих газов в элементарную форму рассмотрены ниже в следующем разделе работы.

При рассмотрении рис. 2 следует учитывать, что высокотемпературные эндогенные флюиды имеют многократно более высокое давление по сравнению с литостатическим. Имен-

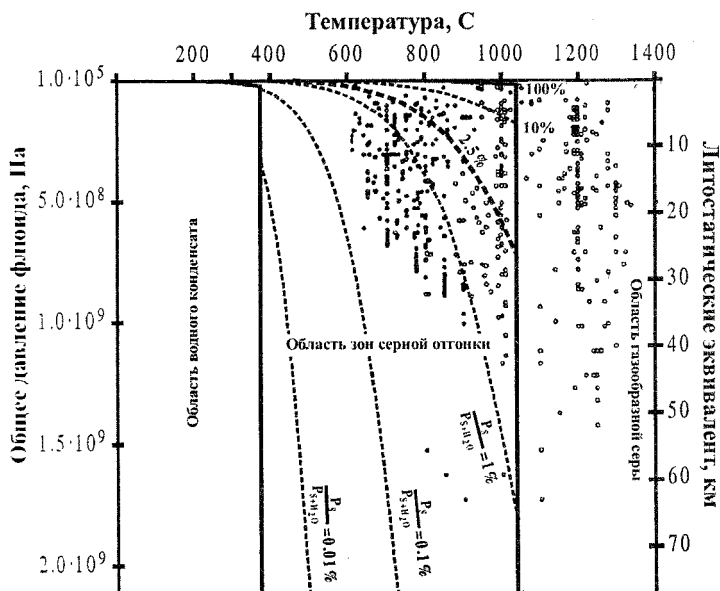


Рис. 2. Соотношение линий насыщения паров серы при различных ее концентрациях в газовой смеси и экспериментальных определений общего давления флюидов (экспериментальные данные по [Наумов и др., 1997]).

но это обстоятельство обеспечивает высокую динамическую активность как магматических систем, так и постмагматических эндогенных флюидов. Так, при изучении флюидных включений в породах золоторудного месторождения Колар (Южная Индия), имеющего рекордные глубины горных выработок, было установлено [Наумов и др., 1997], что градиенты флюидного давления изменяются от 0,33 до 6,07 бар/м. Средний градиент давления во флюидных включениях по всему трехкилометровому разрезу месторождения превышает свой литостатический эквивалент в 5 раз (1,35 против 0,27 бар/м). Поэтому весь диапазон флюидных давлений, выведенный на рис. 2, может соответствовать глубинам до 10 км, а не до 70 км, как это следовало бы из литостатического эквивалента.

Источники элементарной серы

Рассмотрим процессы перевода серы из состава серосодержащих газов в элементарную форму. Вне зон отгонки серы концентрация ее паров, как правило, незначительна по сравнению с более распространенными родственными газами – H_2S и SO_2 . Однако там, где есть возможность сброса серы из газообразного флюида в жидкое состояние, т.е. в зонах отгонки, резко активизируются следующие реакции:

1. $H_2S \rightarrow S \downarrow + H_2$
2. $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S \downarrow + 2H_2O$
3. $2H_2 + SO_2 \rightarrow S \downarrow + 2H_2O$

Из них наиболее интенсивно протекает реакция 1. Сероводород термически неустойчив. Его распад начинается уже при $400^\circ C$, а полностью он распадается при температуре $1700^\circ C$ [Лидин и др., 1997]. В находящихся под большим давлением высокотемпературных эндогенных флюидах вне зон отгонки распаду препятствует то обстоятельство, что при протекании этой реакции должно резко возрасти давление газовой смеси, так как из одного моля газа образуются два. Поэтому вне зон отгонки в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна равновесие в реакции 1 смещено влево. Ситуация резко меняется при попадании флюида в РТ-условия зоны отгонки. Во-первых, сброс серы в жидкий конденсат снимает ограничение Ле Шателье-Брауна на реакцию 1. Во-вторых, сбрасываемая сера выводится из реакций газового взаимодействия. Тем самым равновесие реакции 1 в зоне серной отгонки смещается в крайне правое положение, что соответствует прак-

тически полному распаду сероводорода с одновременным сбросом серы.

Одновременно с распадом сероводорода в зонах отгонки он интенсивно взаимодействует с диоксидом серы (реакция 2). Эта реакция хорошо известна и применяется в промышленности как составная часть так называемого Клаус-процесса промышленного получения серы [Грунвальд, 1992]. Сероводород вместе с образовавшейся двуокисью серы при температуре около $300^\circ C$ поступают в реактор, где происходит реакция их взаимодействия с образованием расплава серы и паров воды. Равновесная смесь паров реагентов из обеих частей реакции 2 может существовать на всем пути движения высокотемпературных эндогенных флюидов, но при пересечении РТ-условий зон серной отгонки равновесие в этой реакции, как и в промышленном Клаус-процессе, резко смещается вправо, в сторону сброса серы в жидкий конденсат. Реакция 3 аналогична реакции 2 лишь с тем отличием, что она протекает в зоне серной отгонки с участием водорода, как продукта распада H_2S .

Зоны отгонки серы

Решив вопрос с источниками элементарной серы, рассмотрим ее поведение в зонах высокотемпературной отгонки более подробно. Сброс серы во многом определяется «трассой» прохождения флюидов по РТ-диаграмме. Рассмотрим в качестве примера «трассы» А и В по диаграмме, изображенной на рис. 3. На правой шкале этой диаграммы, в отличие от рис. 2, нанесены «вероятные глубины», отличающиеся от литостатического эквивалента 5-кратным уменьшением глубин, как это следует из приведенного выше примера с месторождением Колар. Ради определенности будем считать, что высокотемпературный флюид является порождением основных расплавов и, как следствие, включает в себя серу и серосодержащие газы в количествах, достаточных для обеспечения от-

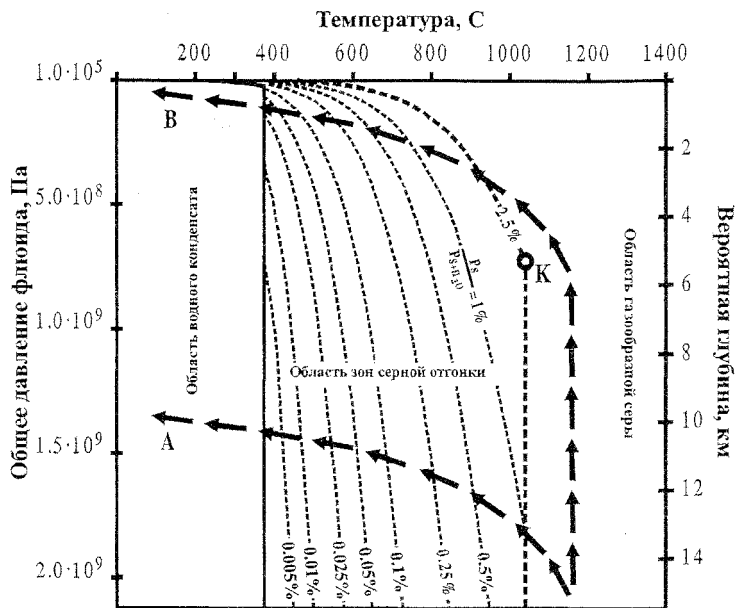
носительного давления серы $\frac{P_s}{P_{\text{fluid}}} = 2,5\%$. Эту

относительную изобару мы и будем рассматривать как стартовую для сброса избыточной серы в зонах отгонки. Поэтому более высокие относительные изобары на рис. 3 не показаны.

Наиболее существенны различия в эволюции флюидов в условиях малых и больших глубин. По трассе А флюид входит в область зон

Рис. 3. Примеры прохождения высокотемпературных эндогенных флюидов сквозь зоны серной отгонки.

Вероятная глубина – литостатический эквивалент, пятикратно уменьшенный за счет поправки на избыточное флюидное давление. Пояснения – см. текст.



сброса серы существенно ниже позиции ее критической точки К при исходном относительном

давлении $\frac{P_s}{P_{\text{общ}}} = 2,5\%$. В нашем примере трас-

са А, по которой происходит эволюция флюида, пересекает линию критической температуры (1040°C) примерно там, где с этой линией

смыкается относительная изобара $\frac{P_s}{P_{\text{общ}}} = 1\%$.

Следовательно, в точке входа флюида в зону существования высокотемпературного серного конденсата относительное давление паров серы не может превышать уровень 1%. Поэтому, как только флюид пересечет линию критической температуры, так сразу начинается массовый сброс серы в высокотемпературный конденсат. При этом флюид на входе в область зон серной отгонки сразу сбрасывает в высокотемпературный конденсат около 60% серы. Дальнейший сброс серы происходит постепенно по мере понижения равновесного относительного давления серы. Продолжая двигаться по трассе А, флюид последовательно пересекает относительные изобары давления серы все более низкого уровня. В конечном счете, как это следует из диаграммы, с относительным давлением паров серы около 0,001% он пересекает барьер нейтрализации и входит в область существования водного конденсата.

Трасса В подобна трассе А и отличается лишь своим положением в области более низ-

ких давлений. Однако именно это приводит к появлению существенных особенностей в эволюции флюида. В частности, вход флюида в область зон серной отгонки происходит выше позиции критической точки К для исходного относительного давления паров серы 2,5%. Благодаря этому вход в область серной отгонки происходит при более низких температурах (в нашем случае около 920°C). Массового сброса серы на входе не происходит. Конденсация протекает постепенно по мере продвижения флюида по трассе В вглубь области отгонки. Трасса сечет относительные изобары давления серы более полого и при относительном давлении паров серы около 0,035% входит в область водного конденсата.

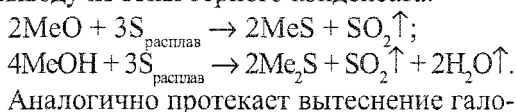
Таким образом, эволюция высокотемпературных эндогенных флюидов в близповерхностных условиях протекает постепенно, сброс серы начинается при более низких температурах, а в зону водного конденсата (а, следовательно, в область преимущественно сульфатного минералообразования) выносится сравнительно большое количество серы. Напротив, в условиях больших глубин эволюция серосодержащих флюидов протекает контрастно, со сбросом в высокотемпературный конденсат значительных количеств серы сразу при пересечении линии критической температуры. При этом вынос серы в зону водного конденсата сравнительно мал (в нашем примере в 35 раз).

Конечно, приведенные в качестве примера трассы представляют собой предельное уп-

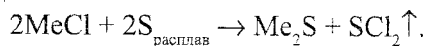
рошение. При сохранении общей тенденции эволюции флюидов в сторону понижения температуры и давления трассы реальных флюидов могут быть гораздо сложнее вплоть до появления локальных инверсий, связанных с возможностью кратковременных повышений давления и (или) температуры флюида в процессе его перемещения в глубинах Земли. При нахождении серосодержащего флюида в РТ-области существования зон серной отгонки его отношение к серному конденсату зависит от положения фигуративной точки текущих РТ-условий флюида по отношению к относительной изобаре, соответствующей содержанию серы во флюиде. Если фигуративная точка флюида находится под соответствующей относительной изобарой, то флюид будет резко сбрасывать избыточную серу. Если она находится над соответствующей относительной изобарой – флюид будет поглощать пары серы, забирая ее как из ранее сброшенного конденсата (в случае его наличия), так и из состава серосодержащих минералов вмещающих пород. Причем процессы сброса избыточной серы и поглощения дефицитной будут протекать тем активнее, чем дальше фигуративная точка текущего состояния флюида будет удалена от равновесной по отношению к нему относительной изобары.

Сульфидообразование

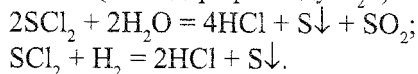
В щелочной высокотемпературной среде молекулярная сера оказывается практически единственным и очень мощным окислителем для транспортируемых флюидным потоком металлов. Ее высокую химическую активность определяет тот факт, что в условиях высоких температур она сбрасывается не в виде обычных замкнутых восьмиатомных колец, а в виде коротких 2-4 атомных ($N_{кр} = 2,78$) обрывков цепей, крайние атомы в которых являются высокоактивными радикалами. Сера является химическим аналогом кислорода, более слабым в обычных условиях, но в зонах своей высокотемпературной отгонки она начинает его активно вытеснять из окисных и гидроокисных соединений с металлами и кислородсодержащих солей. Это становится возможным благодаря образованию летучих кислородсодержащих соединений и их выводу из зоны серного конденсата:



генов из транспортируемых газовым потоком и перехватываемых в зонах серной отгонки галогенидов:



Легколетучие и быстро удаляющиеся из зоны серного конденсата галогениды серы, сами по себе термически неустойчивые, в газовом потоке практически сразу разрушаются под воздействием высокотемпературных паров воды и избыточного (благодаря распаду H_2S) водорода:



Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов под воздействием высокотемпературных паров воды неустойчивы и быстро разрушаются с выносом этих металлов из зон отгонки, тогда как их место в серно-сульфидном конденсате занимают более устойчивые в сульфидных соединениях d- и p-элементы. Эти элементы перехватываются зонами серно-сульфидного конденсата как из газового потока, где они переносятся в виде соединений с галогенами, так и из капель щелочного конденсата, где они существуют в виде солей, в которых соответствующий элемент является кислотообразующим (типа K_2FeO_4).

Так коротко можно охарактеризовать суть серного перехвата, протекающего в зонах отгонки серы из газообразного состояния в жидкую фазу. Именно этот гигантский природный конвейер по привносу в зоны серной отгонки соединений серы и рудных элементов и их преобразованию в сульфиды обеспечил человечество уникальными по своим запасам месторождениями.

Постсульфидное оксидообразование

Рудообразующая роль зон серного перехвата имеет первостепенное значение для образования в эндогенных условиях не только сульфидных руд, но и оксидных руд d- и p-элементов. Это обусловлено возможностью последующей трансформации рудных концентраций из сульфидной формы в оксидную под воздействием высокотемпературных эндогенных флюидов. Так, например, при падении содержания серы в составе высокотемпературного флюида или повышении его температуры ранее образовавшаяся в зонах серной отгонки сульфидная минерализация оказывается неустойчивой. В результате под воздействием высокотемпературных паров воды происходит ее отжиг с формированием оксидной минерализации:

$\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{S}$, $\text{Cr}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$. Возможно, что именно этим процессом обусловлен генезис многих высокотемпературных месторождений железных руд, хромита и т.п. Кроме высокотемпературного отжига перевод первоначальной сульфидной минерализации в оксидную форму возможен при понижении температуры, пересечении барьера нейтрализации и переходе эндогенного флюида в форму кислых гидротермальных растворов. При этом сульфиды таких элементов как, например, Sn, Mo, W, Ge переходят в оксидную форму: $\text{SnS} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SnO}_2 \downarrow + 2\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$. Возможность этого процесса подтверждается тесной ассоциацией промышленно значимых скоплений касситерита, вольфрамита, шеселита, вольфенита со сбрасываемым в кислой среде кварцем.

Составы магм и особенности сульфидного рудообразования

Как следует из анализа расплавных включений [Наумов и др., 1997], кроме повышения относительного содержания серы с ростом основности магматических расплавов (см. таблицу), имеет место рост абсолютных концентраций серы в расплавных включениях (рис. 4А). При чем максимальных значений содержание серы достигает в области ультраосновных расплавов. Аналогичным образом в зависимости от основ-

ности расплава меняются расчетные значения вероятных парциальных давлений паров серы относительно их смеси с парами воды (рис. 4Б) до вхождения в РТ-условия зон серной отгонки. Естественно, что столь закономерное изменение содержаний серы не может не отразиться на процессах сульфидообразования, генетически связанных с магматическими расплавами разной основности. Для оценки этого эффекта необходимо сопоставить вышеприведенные тенденции с общей тенденцией повышения температур кристаллизации с ростом основности расплавов. В первом приближении будем считать, что в присутствии летучих ультраосновные расплавы существуют в области температур более 1200°C , основные – при температурах более 1000°C , средние — при температурах более 900°C и, наконец, кислые — при температурах более 800°C .

Вышеперечисленные области существования расплавов различной основности вместе с соответствующими этим расплавам (по содержанию серы) зонами серной отгонки приведены на рис. 5. Как можно видеть на рис. 5А, для ультраосновных расплавов возможные зоны серной отгонки оторваны от температурной области соответствующих магм. В результате сброс серы из флюида, генерируемого ультраосновным массивом, возможен или на выходе из массива, или при быстром остывании после-

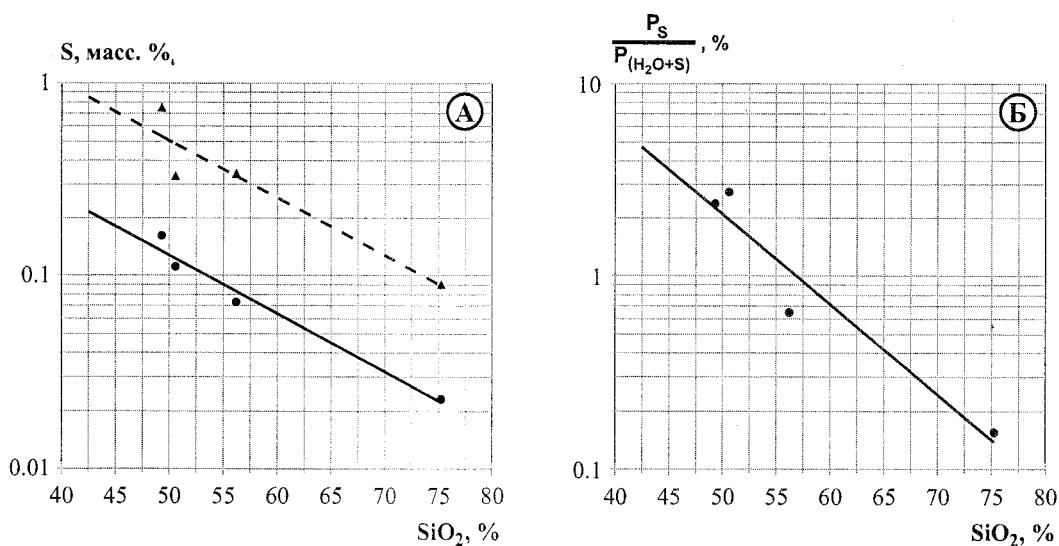


Рис. 4. Содержание серы в магматических расплавах (А) и возможные относительные давления паров серы (Б) в зависимости от содержания во флюидогенерирующих магматических расплавах двуокиси кремнезема по данным анализа расплавных включений [Наумов и др., 1997].

Средние содержания – сплошная линия, кружки; максимальные содержания – пунктирная линия, треугольники.

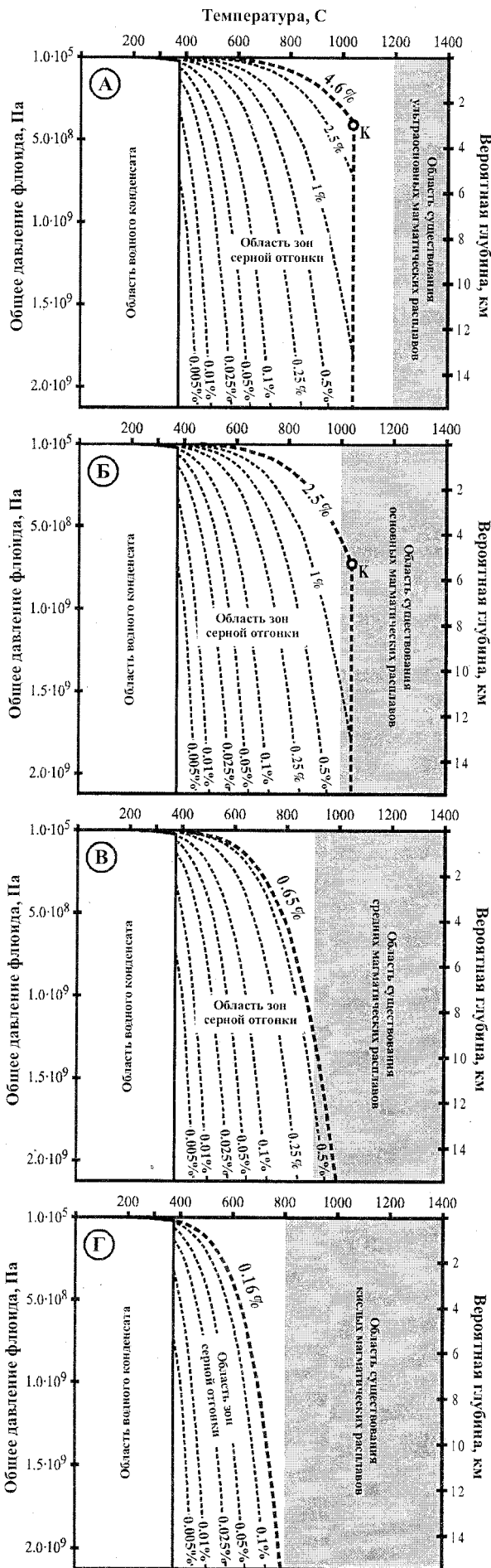


Рис. 5. Специфика сульфидообразования для ультраосновных (А), основных (Б), средних (В) и кислых (Г) расплавов.

Вероятная глубина – литостатический эквивалент, пятикратно уменьшенный за счет поправки на избыточное флюидное давление. Пояснения – см. текст.

дно. Поскольку, как уже отмечалось, ультраосновные расплавы обладают наиболее высоким серным потенциалом, то для генерации промышленно значимых сульфидных месторождений вполне достаточно сравнительно небольших (по объему) интрузивов. С другой стороны, критическая точка для парциальных давлений серы, соответствующих ультраосновным расплавам, максимально приближена к земной поверхности. Поэтому массовый сброс серы и, соответственно, массовое сульфидообразование возможны в условиях сравнительно малых глубин при охлаждении флюида ниже 1040° С.

Исходя из этих соображений с ультраосновными магмами генетически должны быть связаны своеобразные зоны серной отгонки и массового сульфидообразования: контактные (в зоне выхода газового потока из интрузива) и «закалочные» (в условиях быстрого охлаждения расплава при его извержении на поверхность). По нашему мнению, именно эти особенности зон отгонки определяют специфику формирования сульфидных месторождений, ассоциирующих с коматиитами в докембрийских зеленокаменных поясах.

Для основных магм возникает уникальная ситуация, когда область зон серной отгонки и температурная область возможного существования магматических расплавов частично пересекаются (рис. 5Б). Это обеспечивает возможность сброса избыточной серы с ее переводом в сульфидную форму непосредственно в магме. Тем самым возникает известная ситуация с одновременным существованием двух несмешивающихся жидкостей: сульфидной и силикатной. Дальнейшее развитие процесса, в конечном счете, приводит к образованию сульфидных магматических месторождений, которых принято называть ликвационными. Напомним, что в приведенном выше примере образования зон серной отгонки (рис. 3) использованы содержания серы в основных расплавах,

поэтому некоторые особенности эволюции эндогенных флюидов, порождаемых этим типом расплавов, уже рассмотрены ранее.

С повышением кислотности расплава из-за снижения относительных давлений паров серы в газовой смеси стартовые зоны серной отгонки в эндогенном флюиде сначала отрываются от температурной области существования флюидогенирующей магмы, а затем все более удаляются от нее, все ближе примыкая к барьеру водной нейтрализации. В эндогенных месторождениях эта тенденция находит отражение в переходе от чисто магматических сульфидных месторождений расслоенных габброидных интрузивов, через колчеданные месторождения, генетически связанные с расплавами андезитобазальтового и андезитового состава, к типично «гидротермальным» месторождениям, характерным для кислых магм.

Оценка возможного влияния концепции серного перехвата на теорию рудообразования

Описанные выше особенности физико-химических свойств серы и специфика поведения последней в высокотемпературных эндогенных процессах таковы, что их адекватная оценка может оказать значительное влияние на многие аспекты теории эндогенного рудообразования. Сделаем попытку хотя бы в первом прибли-

жении конкретизировать это положение. Области в теории рудогенеза, на которые влияние концепции серного перехвата представляется весьма вероятным, приведены на схеме рис. 6. Прежде всего это касается собственно сульфидных месторождений. На схеме, в зависимости от основности флюидогенирующего расплава и исходя из рассмотренных выше особенностей сульфидообразования, условно выделены четыре группы сульфидных месторождений, формирование которых, весьма вероятно, обусловлено сульфидообразованием в зонах серной отгонки.

Поскольку в высокотемпературных условиях возможен, а в некоторых случаях и весьма вероятен, последующий отжиг расплава сульфидов или сульфидной минерализации с переводом рудного вещества в оксидную форму, то имеет смысл каждой из четырех выделенных групп сульфидных месторождений поставить в соответствие их оксидные аналоги. При этом наименее вероятен высокотемпературный отжиг сульфидов для коматитовой группы месторождений, так как объемы ультраосновных интрузивов сравнительно невелики, а содержание в ультраосновных расплавах воды, необходимой для высокотемпературного отжига сульфидов, минимально.

В то же время существование оксидного аналога для группы магматических месторождений сомнений практически не вызывает. Сульфидная и оксидная минерализации магматичес-



Рис. 6. Возможное влияние концепции серного перехвата на различные аспекты теории рудообразования.

ких месторождений нередко связаны между собой взаимными переходами. Вполне обычны и структуры замещения сульфидов оксидами. На наш взгляд, последовательность этих взаимозамещений отражает лишь изменения относительного парциального давления серы в рудогенерирующем флюиде. В конечном счете, здесь мы возвращаемся к понятию о фузивных магматических месторождениях А.Н. Заварицкого [Заварицкий, 1963]. Как известно, это понятие было введено А.Н. Заварицким для того, чтобы «отметить чрезвычайно важную черту такого рода месторождений, заключающуюся в том, что рудное вещество в них было в подвижном, вероятно, жидком или подобном ему состоянии, в то время как твердая порода уже почти существовала». А.Н. Заварицкий подчеркивает, что такие взаимоотношения чрезвычайно характерны для огромного большинства основных горных пород, с которыми связаны магматические рудные месторождения. Подобные сидеронитовые структуры «наблюдаются как между силикатами и окислами, так между силикатами и сульфидами, причем силикатами здесь могут быть разные минералы: оливин, пироксен, плагиоклаз, взятые поодиночке или по два, и т.д.». Однако если А.Н. Заварицкий сознательно старается избежать гипотез о способе обособления рудного вещества, то мы, напротив, стремимся подчеркнуть не только возможность, но и обязательность такого обособления за счет сброса магматическим флюидом избыточной серы и последующего формирования рудных концентраций за счет перехвата серы металлов, транспортируемых флюидом.

Далее, на схеме для средних флюидогенерирующих расплавов с условно выделяемой группой колчеданных месторождений сопоставляется группа оксидных скарновых месторождений. Необходимость подобного сопоставления определяется следующим. Как известно, газообразные соединения серы обладают наименьшей растворимостью и отделяются из расплава в первую очередь. С другой стороны, сброс летучих магматическим интрузивом нередко носит полициклично-импульсный характер [Малышев, 2000б]. Влияние колебаний температуры и парциального давления паров серы наиболее значительно вблизи интрузива и затухает по мере удаления от него. Поэтому вблизи интрузива за счет общей тенденции к снижению парциального давления серы более вероятно отжиг ранее образовавшейся сульфидной жидкости и ее перевод в оксидную минерализацию.

Что касается сульфидной минерализации, связанной с кислыми флюидогенерирующими расплавами, то ее перевод в оксидную форму наиболее вероятен. Флюиды в этом случае наименее насыщены серой, тогда как содержание воды в них весьма значительно. В то же время зоны сброса избыточной серы максимально приближены к барьеру водной нейтрализации. Для этих условий должна быть характерна оксидная минерализация в тесной ассоциации с кварцем, причем наиболее вероятно образование за счет серного перехвата промышленных концентраций именно тех металлов, окисные соединения которых устойчивы в кислой среде. Те оксидные месторождения, в формировании рудных концентраций которых можно предполагать значительную роль серного перехвата, для случая кислых флюидогенерирующих расплавов условно выделены в группу «гидротермальных» оксидных месторождений.

Кроме вопросов, касающихся образования вышеперечисленных групп рудных месторождений, особенности высокотемпературной геохимии серы имеют непосредственное отношение к проблеме образования эндогенных месторождений собственно самородной серы (барьер нейтрализации) и к вопросам образования зон приповерхностного окисления сульфидных месторождений. И в том, и в другом случае в существующих концепциях приоритет отдается, как правило, процессам окисления кислородом, содержащимся в приповерхностных грунтовых водах, сероводорода (для образования месторождений самородной серы [Вулканические..., 1971]) или сульфидов (для формирования зон окисления). И в том, и в другом случае особенности высокотемпературной геохимии серы не учитываются. При обсуждении примеров РТ-эволюции эндогенных флюидов (см. рис. 3) мы уже отмечали, что вынос серы на барьер нейтрализации резко возрастает в случае эволюции флюида в условиях малых глубин. Эта тенденция обуславливает широкое распространение вулканогенных месторождений самородной серы, возникающих за счет прямого сброса серы в приповерхностных зонах ее отгонки вблизи барьера нейтрализации.

Ситуацию с зонами окисления можно проиллюстрировать на примере Гайского месторождения. Это месторождение имеет бинарное распределение массивных сульфидных руд по глубине с сопряжением разноглубинных рудных тел через зоны вкрапленного оруденения [Бородаевская и др., 1968]. Над кровлей верхнего сернокол-

чеданного тела расположен четко выраженный горизонт самородной серы, переходящий вверх по разрезу в горизонт серно-кварцевых сыпучек, и, далее, в зону окисления с кварцем, ярозитом, алунитом, баритом и гематитом [Зайков, Сергеев, 1993]. Хотя исследователи [Зайков, Сергеев, 1993] рассматривают приповерхностную часть разреза Гайского месторождения с классических позиций концепции гипергенеза, возможность подобного подхода полностью исключается широким распространением в составе самородной серы этого месторождения ее моноклинной модификации [Зайков, Сергеев, 1993]. Как показали исследования Н.П. Юшкина [Вулканические..., 1971], факт присутствия моноклинной серы является важнейшим диагностическим признаком, свидетельствующим о первичном, вулканогенно-метасоматическом, генезисе самородной серы. Более того, сохранность моноклинных модификаций серы с эйфельского времени свидетельствует о незначительности гипергенных процессов. Косвенно это подтверждает и древний возраст самой зоны окисления — на юге рудного поля размытая и перекрытая верхнеюрскими осадочными отложениями железная шляпа так и не восстановилась. Вопрос возможной первичности так называемых зон «приповерхностного вторичного окисления» колчеданных месторождений чрезвычайно важен и, наряду с остальными проблемами, заслуживает отдельного рассмотрения.

Подчеркнем, что все вышесказанное носит предварительный характер. Все выделенные на схеме рис. 6 объекты заслуживают отдельных публикаций, посвященных выяснению роли серного перехвата в формировании соответствующих групп рудных месторождений и значению особенностей высокотемпературной геохимии серы для формирования эндогенных месторождений самой серы и зон окисления рудных месторождений.

Вывод

Изложенные факты позволяют рассмотреть особенности физико-химических свойств серы как один из важнейших факторов эндогенного рудообразования. Эти факты предельно просты и в тоже время чрезвычайно важны как для понимания эволюции эндогенных флюидов вообще, так и для решения проблем эндогенного рудообразования в частности. Их крайняя простота

и предельно высокое значение заставляют рассматривать все вышесказанное на уровне первично-понятийных постулатов (гносеологических примитивов), на которые с необходимостью должна опираться теория рудогенеза. Однако в настоящее время в области эндогенного рудообразования ни в одной из действующих парадигм или в конкурирующих между собой концепциях эти факты не используются. Следовательно, есть основания считать, что все эти концепции и парадигмы неустойчивы и требуют существенной доработки с учетом специфики поведения серы в высокотемпературных эндогенных процессах.

Список литературы

- Бородаевская М.Б., Вахрушев М.И., Контарь Е.С. и др.* Геологическое строение Гайского рудного поля и условия локализации в нем медно-колчеданного оруденения (Южный Урал). М.: Тр. ЦНИГРИ. 1968. Вып. 83. 215 с.
- Вулканические серные месторождения и некоторые проблемы гидротермального рудообразования / Г.М. Власов, А.Ю. Лейн, Е.Д. Петраченко и др.* М.: Наука, 1971. 360 с.
- Гриненко В.А., Гриненко Л.Н.* Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.
- Грунвальд В.Р.* Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. 272 с.
- Заварицкий А.Н.* О фузивных магматических месторождениях // Заварицкий А. Н. Избранные труды. Т. IV. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 391–406.
- Зайков В.В., Сергеев Н.Б.* Зона гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал) // Геология руд. месторождений. 1993. Т. 35. № 4. С. 320–332.
- Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1997. 480 с.
- Мальшиев А.И.* Особенности поведения серы в магматическом процессе // Докл. АН. 2000а. Т. 374. № 5. С. 675–677.
- Мальшиев А.И.* Жизнь вулкана. Екатеринбург: УрО РАН, 2000б. 262 с.
- Мальшиев А.И.* Сера в высокотемпературном газо-гидротермальном процессе // Докл. АН. 2001. Т. 381. № 5. С. 665–668.
- Мальшиев А.И., Молошаг В.П.* Роль элементарной серы в формировании сульфидных руд // Докл. АН. 2000. Т. 370. № 1. С. 96–98.
- Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А.* Магматические летучие и их участие в формировании рудообразующих флюидов // Геология рудных месторождений. 1997. Том 39. № 6. С. 520–529.

Рецензент доктор геол.-мин. наук Н.С. Горбачев