

МЕТАСОМАТИТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ФЛЮИДАМИ ИЗВЕСТКОВО-ЩЕЛОЧНЫХ МАГМ

И.Н. Кига́й

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН)
119017, пер. Старомонетный, 35, Москва, Россия*

Эволюция кислотности магматогенных флюидов определяется зависимостью констант диссоциации продуктов гидролиза хлоридов щелочных металлов от температуры и давления флюидов. Высокотемпературные надкритические флюиды, отделяющиеся от гранитных расплавов, изначально являются щелочными, но при охлаждении могут стать кислыми. Однако кислотность флюидов, достаточная для формирования кислотных метасоматитов, не является следствием простого охлаждения ранее щелочных флюидов или предполагавшейся Д.С. Коржинским волны кислотных компонентов, а достигается только конденсацией кислых газов в верхних частях замкнутых гетерофазных субкритических флюидных систем. Для всех типов метасоматитов характерно образование мономинеральных тыловых зон, не содержащих кварца. При многостадийном процессе каждая стадия минерализации начинается формированием околотрещинных метасоматических колонок и заканчивается отложением рудных минералов и переотложением ранее выщелачивавшегося кремнезёма в виде жильного кварца и зон окварцевания. Общая эволюция флюидов совершается с неоднократным повторением стадий как щелочного метасоматоза, так и кислотного выщелачивания с сопряженными рудными парагенезисами. К группе рудных месторождений, в которых оруденение сопряжено с предрудными кислотными метасоматитами и формируется при участии гетерофазных флюидов, относятся практически все постскладчатые жильные месторождения W, Sn, Be, Li, генетически связанные с восстановленными гранитоидами известково-щелочного ряда, и месторождения Au, Ag, Cu, Pb, Zn, As, Sb, Hg, генетически связанные с окисленными базитами мантийного происхождения или их кислыми дифференциатами — плагиогранитами.

Введение. Важнейший вклад в исследование процессов метасоматоза был сделан в начале и середине XX столетия В. Линдгреном [38, 39] в работах о постоянстве объема и твердофазном состоянии породы в процессе замещения и Д.С. Коржинским [15, 17, 18] — о метасоматической зональности и дифференциальной подвижности элементов при метасоматозе. Для объяснения опережающего развития метасоматоза относительно рудоотложения Д.С. Коржинский [16] выдвинул гипотезу кислотно-фильтрационного эффекта, или опережающей волны кислотных компонентов, в фильтрующемся потоке растворов. В дальнейшем В.А. Жариков и Б.И. Омеляненко [6] разработали классификацию метасоматитов и рудных ассоциаций, втиснув её в узкие

рамки одной волны кислотности, в результате классификация страдала многими искажениями наблюдаемых природных соотношений. Так, в ней кварц-полевошпатовые метасоматиты отнесены к продуктам кислотного выщелачивания, все кислотные метасоматиты показаны с тыловыми монокварцевыми зонами, а все типы редкометалльных и полиметаллических руд считаются образованными после завершения всех процессов кислотного выщелачивания (грейзенизации, турмалинизации, березитизации и т. п.).

Методика исследования. При исследованиях на оловянных месторождениях Приморья в 1953–1954 гг. автор сначала радовался, обнаруживая метасоматические колонки с монокварцевыми тыловыми зонами, поскольку видел в них подтверждение гипотезы Д.С. Коржинского. Но при дальнейшем изучении метасоматитов были обна-

© Кига́й И.Н., 2012

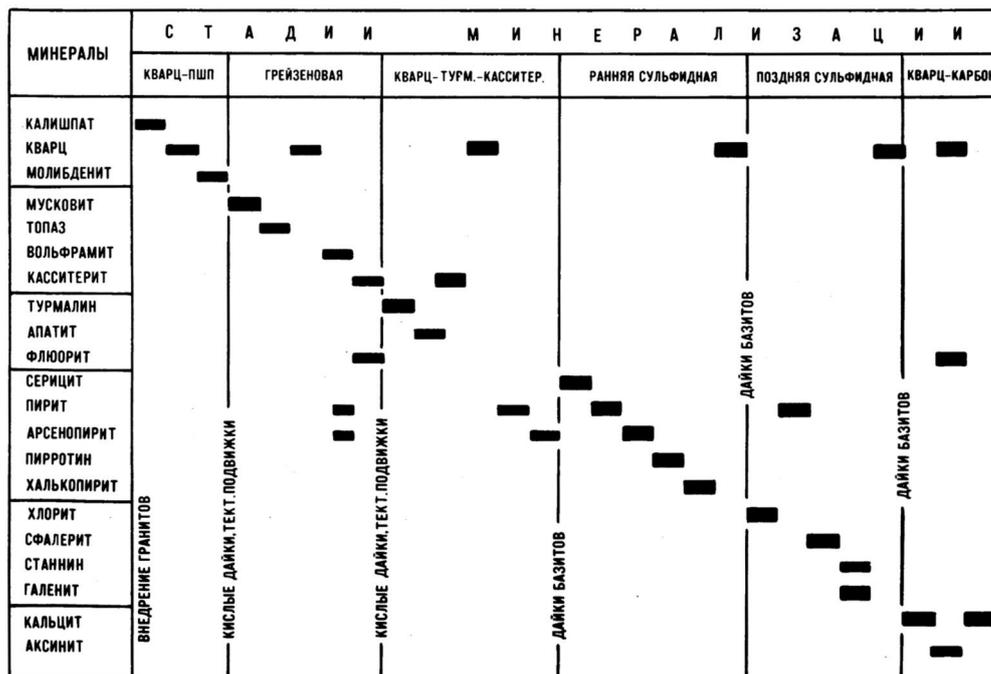


Рис. 1. Парагенетическая диаграмма, типичная для оловянных месторождений Дальнего Востока России. Ранняя кварц-калишпатовая с молибденитом стадия проявлена на них очень слабо и не имеет практического значения. Следующая, грейзеновая, содержит оловянно-вольфрамовую минерализацию при преобладании вольфрамитов над касситеритом, но имеет, как правило, подчиненное значение по сравнению с главной продуктивной на олово кварц-турмалин-касситеритовой стадией минерализации. Характерно формирование всех окорудных изменений раньше сопряженной рудной минерализации той же стадии

ружены также колонки с мономинеральными тыловыми зонами, сложенными турмалином, серицитом и хлоритом. При этом оказалось, что кварц образуется позже турмалина, серицита и хлорита. Поскольку такие взаимоотношения противоречили общепринятым в те годы представлениям Д.С. Коржинского, мы были вынуждены начать детальное изучение метасоматитов и руд на Лифудзинском (ныне Дубровское) касситерит-сульфидном месторождении турмалинового типа в Приморье [7].

Последовательность минералообразования оказалась таковой (римские цифры обозначают генерации минералов): 1 – турмалинизация пород и образование кварц-касситерит-турмалиновых жил с подчиненным арсенопиритом-I; 2 – серицитизация пород и образование пирит (I)-арсенопирит (II)-пирротин-халькопиритовой (I) минерализации; 3 – хлоритизация и пирит (II)-сфалерит-галенит-халькопиритовая (II) минерализация с подчиненными станнином, висмутином и самородным висмутом; 4 – поздняя минерализация с пиритом-III, марказитом, кварцем, кальцитом, флюоритом и аксинитом и слабыми изменениями пород (серицитизация, каолинизация). Возрастные взаимоотношения минералов на Дубровском

месторождении показаны на рис. 1. Они оказались типичными для всех турмалиносодержащих оловянных месторождений Дальнего Востока России (Якутии, Чукотки, Хабаровского края и Приморья).

Для выявления минерального состава и строения метасоматических колонок было проведено опробование десятков разрезов измененных пород вкрест простирания жил. Пробы отбирались около участков, где жилы на значительном протяжении представлены предположительно одностадийной минерализацией. Отбор проб производился на расстоянии до 2 м и более от жил, причем на первых 0,5 м образцы брались вплотную друг к другу, а далее через каждые 0,5 м. Во всех разрезах взято по четыре серии образцов: 1 – эталонные; 2 – для определения физико-механических свойств пород (общая и эффективная пористость, объемный вес); 3 – для химического анализа; 4 – мелкие (примерно 1,5 × 2,0 см) осколки для изготовления прозрачных шлифов, взятые на первых 10–15 см от жил вплотную друг к другу, а затем через 0,5 м.

Вначале были исследованы шлифы. Все опробованные разрезы, в которых наблюдались секущие жилки поздних парагенезисов или нару-

Таблица 1. Типичное строение колонок щелочных метасоматитов [13]

Номер	Исходная порода: Qtz-Pl-Kfs-Bt ± Ms ± Kln		
5	Qtz-Kfs-Pl-Ms-Chl	Qtz-Kfs-Pl-Ms-Chl	Qtz-Kfs-Pl-Ms-Chl
4	Qtz-Kfs-Ab-Chl	Qtz-Kfs-Ab-Chl	Qtz-Kfs-Ab-Chl
3	Qtz-Kfs-Ab	Qtz-Kfs-Ab	Qtz-Kfs-Chl
2	Qtz-Kfs	Qtz-Ab	Qtz-Chl
1	Kfs	Ab	Chl
Флюидопроводник (трещина, в которой позднее может образоваться жила)			

Условные обозначения: Ab – альбит, олигоклаз; Bt – биотит; Chl – хлорит; Kfs – микроклин, ортоклаз, адуляр; Kln – каолинит; Ms – мусковит, серицит; Pl – плагиоклаз; Qtz – кварц.

Таблица 2. Типичное строение колонок кислотных метасоматитов [13]

Номер	Исходная порода: Qtz-Pl-Kfs-Bt ± Ms ± Kln		
6		Qtz-Kfs-Pl-Ms-Chl	Qtz-Kfs-Pl-Ms-Chl
5	Qtz-Kfs-Pl-Ms-Chl	Qtz-Kfs-Pl-Ms	Qtz-Kfs-Pl-Ms
4	Qtz-Kfs-Pl-Ms	Qtz-Kfs-Ms	Qtz-Kfs-Ms
3	Qtz-Kfs-Ms	Qtz-Ms	Qtz-Ms
2	Qtz-Ms	Qtz-Toz	Qtz-Tur
1	Ms	Toz	Tur
Флюидопроводник (трещина, в которой позднее может образоваться жила)			

Условные обозначения: Ab – альбит, олигоклаз; Bt – биотит; Chl – хлорит; Kfs – микроклин, ортоклаз; Kln – каолинит; Ms – мусковит, лепидолит, серицит, циннвальдит, сидерофиллит; Pl – плагиоклаз; Qtz – кварц; Toz – топаз; Tur – турмалин.

шенный порядок замещения, отбраковывались. Согласно теоретическому анализу Д.С. Коржинского [15, 17], подтвержденному практически наблюдениями экспериментальных [5] и природных колонок [7], в "чистой", не нарушенной последующими процессами метасоматической колонке минералы фронтальных зон должны замещаться минералами тыловых. Из опробованных нескольких десятков разрезов было отобрано только несколько "чистых", соответствующих основным стадиям минерализации месторождения. Результаты химического анализа пород были пересчитаны с учётом пористости (объёмного веса), согласно рекомендациям [22]. Привнос и вынос компонентов рассчитан (в граммах на 100 см³) относительно неизменённой породы. Все разрезы взяты в алевролитах и песчаниках рудоносной юрской пачки пород.

В результате выяснилось, что каждой из выделенных стадий минерализации присущ свой тип предрудных изменений, что доказывало прерывистость поступления флюидов, т. е. стадийность процесса [8]. Другим важным результатом исследований оказалось установление факта выноса кремнезёма из пород (рис. 2), с которым хорошо согласовалось образование бескварцевых мономинеральных тыловых зон. Однако всё это

не вписывалось в общепринятые тогда представления о кислотном выщелачивании и требовало теоретического объяснения. Дело в том, что при фильтрации раствора в силикатных породах он должен насыщаться SiO₂. Если в фильтрующей колонне растворов возникла волна кислотных компонентов, то при кислотном выщелачивании должны были формироваться колонки с тыловыми зонами, сложенными наиболее кислотным компонентом – SiO₂, поскольку он должен был привноситься в замещаемые породы.

Более того, знакомство с работами О.Д. Левицкого [19] о вольфрамовых месторождениях Восточного Забайкалья, Н.И. и М.Б. Бородаевских [2] о березитах Берёзовского золоторудного месторождения на Урале, а также последующее изучение кислотных и щелочных метасоматитов многих десятков жильных и штокверковых месторождений Mo, W, Sn Au, Zn и Pb в разных районах СССР и за его пределами, привело автора к выводу, что образование бескварцевых тыловых зон типично для всех типов метасоматитов и всегда предшествует их окварцеванию и отложению жильного кварца [9, 14]. Типичные колонки метасоматитов приведены в табл. 1 и 2. Напомню, что щелочная природа хлоритовых метасоматитов была обоснована в работах И.П. Щербаня [28].

Вынос SiO_2 из силикатных пород при щелочном метасоматозе не удивителен, поскольку его растворимость увеличивается с ростом pH растворов, но практически не зависит от pH при росте кислотности кислых растворов, как было экспериментально показано В.С. Балицким и Е.И. Зубковой [1]. Теоретически можно представить ситуацию, когда флюиды на своем пути встречают сначала карбонатные породы и, взаимодействуя с ними, образуют кальциевые силикаты, теряя часть растворённого в них SiO_2 . Тогда, встретив на дальнейшем пути силикатные породы, растворы могут по отношению к ним оказаться недосыщенными SiO_2 и станут выщелачивать его из пород. Однако грейзены обычно развиваются в эндоконтакте гранитных тел или в их экзоконтакте, не будучи отделены от гранитов какими бы то ни было толщами карбонатных пород. А если гранитоиды контактируют с карбонатными породами, то грейзены формируются непосредственно в последних, а не над ними, приобретая своеобразный мусковит-флюоритовый минеральный состав [4]. Поэтому вынос SiO_2 из пород при кислотном выщелачивании долго не находил объяснения.

Согласно исследованиям флюидных включений, типичный магматогенный флюид может быть аппроксимирован системой $\text{NaCl-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [41, 42, 14]. Из экспериментов Э. Франка [32], было ясно, что при температуре 500–600 °C в широком диапазоне плотностей флюидов КОН диссоциирована сильнее, чем HCl, и растворы KCl в этих условиях должны быть щелочными. Г.Б. Наумов и В.А. Дорофеева [24] рассчитали возможную эволюцию кислотности раствора KCl и пришли к выводу о щелочном характере высокотемпературных флюидов и превращении их в кислые с падением температуры. Это в самом общем виде соответствовало представлениям Д.С. Коржинского [16] о характере эволюции кислотности флюидов. Такой же вывод был получен в расчетах Р.П. Рафальского [25] для растворов NaCl с использованием констант диссоциации, теоретически оцененных О.В. Брызгалиным [3]. В основе расчетов [24, 25], в сущности, лежали оценки pH флюидов, обусловленных гидролизом KCl и NaCl при разных T и P. Это было показано в работе И.Н. Кигая [10]. Действительно, кислотность растворов при гидролизе будет целиком определяться соотношениями между константами диссоциации продуктов гидролиза:

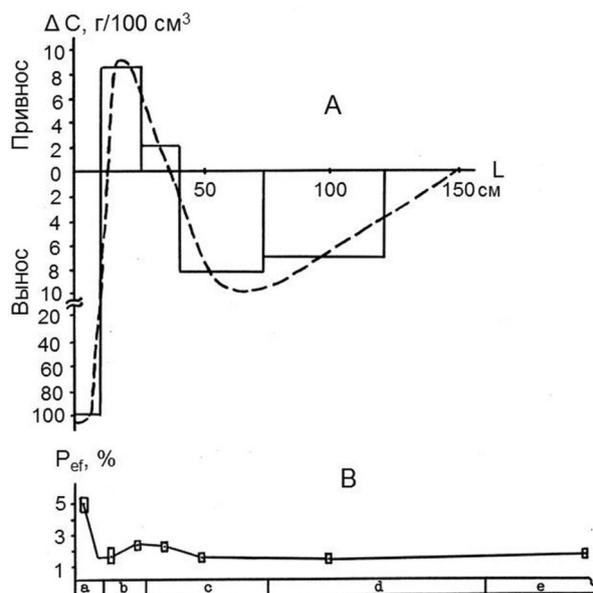
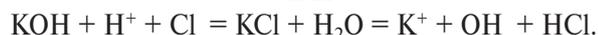
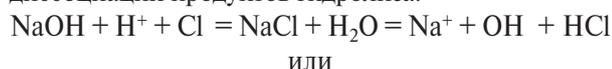


Рис. 2. Диаграммы, характеризующие турмалиновые метасоматиты первой стадии минерализации на Дубровском касситерито-сульфидном месторождении: а – привнос-вынос компонентов при метасоматозе первой стадии с наложенным окварцеванием около жилы кварц-касситерит-турмалинового состава, залегающей в алевролитах; L – расстояние от жилы, см; С – изменение содержания компонента по сравнению с наименее измененной породой разреза, г/100 см³; б – изменение эффективной пористости (%) в той же колонке метасоматитов первой стадии, метасоматиты: а – турмалиновый, б – кварц-турмалиновый, с – кварц-серицитовый, d – кварц-серицит-хлоритовый, e – неизменный алевролит

Если щелочи диссоциированы сильнее соляной кислоты, то равновесие в приведенных реакциях сместится вправо и раствор будет щелочным. Если сильнее диссоциирована HCl, равновесие сместится влево и раствор будет кислым. Из данных [24, 25, 10] следовало, что при высокой температуре равновесие в приведенных реакциях смещено в сторону щелочных растворов, а с понижением температуры – кислых. Эволюция кислотности гидролизующихся NaCl-KCl флюидов оценена И.Н. Кигаем и Б.Л. Тагировым [14] с использованием экспериментальных данных, полученных в последние годы, в том числе и для NaCl.

На рис. 3 показана зависимость констант диссоциации (Кд) HCl, NaOH и КОН от температуры в разбавленных надкритических флюидах и в условиях равновесия жидкости и пара. Для надкритических флюидов выбран типичный диапазон давлений от 250 до 100 МПа. Видно, что для кислоты зависимость Кд от температуры выражена сильнее, т. е. наклон кривых круче. Точки пересечения кривых для кислоты и оснований соот-

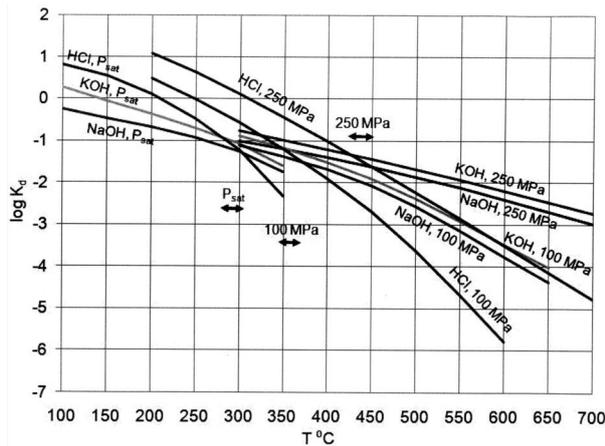


Рис. 3. Зависимость констант диссоциации HCl и гидроксидов натрия и калия от температуры в бесконечно разбавленных надкритических флюидах при давлении 250–100 МПа и в условиях равновесия жидкости с ее насыщенным паром ($P_{нас}$). Двухконечными стрелками показаны температурные интервалы положения точек нулевого гидролиза для растворов промежуточного состава при разных значениях давления. Источники данных для построения диаграммы указаны в [14]

ветствуют точкам нулевого гидролиза в силу равной степени диссоциации кислоты и основания. Правее таких точек (при более высокой температуре) растворы хлоридов будут щелочными (щелочь диссоциирована сильнее кислоты), а левее — кислыми. Точки нулевого гидролиза на диаграмме (рис. 3) при давлении 250 МПа для чистого раствора NaCl соответствуют 450 °C, а для KCl — 425 °C, имея для смешанных растворов промежуточные значения. При давлении 100 МПа этот интервал перемещается в область температур от 370 °C до 350 °C. Для жидкости, равновесной с ее насыщенным паром, этот интервал нейтральных растворов соответствует отрезку 305–280 °C. Расчеты зависимости кислотности $\log[H^+]/[OH^-]$ от температуры для 10 % растворов NaCl или KCl, соответствующих типичным начальным концентрациям магматогенных флюидов, показали подобные результаты [14].

Обсуждение результатов. Выявленная тенденция эволюции кислотности флюидов подтверждается образованием догрейзеновых щелочных калишпатовых и альбитовых метасоматитов при температуре порядка 500–600 °C. Ранее Д.С. Коржинский и его последователи называли такие метасоматиты кварц-полевошпатовыми и относили их к продуктам кислотного выщелачивания [6, 20]. Однако выяснилось, что для этих метасоматитов весьма характерно формирование тыловых мономинеральных полевошпатовых зон с

полным выносом кварца из гранитов (табл. 1), что позволяет относить их к типичным щелочным метасоматитам [9, 10, 14]. Позднее это было признано самим Д.С. Коржинским и некоторыми геологами его школы [20].

Таким образом, существует реальное химическое объяснение первоначальной щелочности и последующего повышения кислотности природных флюидов при понижении температуры, альтернативное гипотезе опережающей волны кислотных компонентов Д.С. Коржинского. Правда, впервые установившие это Г.Б. Наумов и В.А. Дорофеева [24] считали, что нарастание кислотности флюидов при их охлаждении может объяснить последующее за щелочными формирование кислотных метасоматитов. По их расчетам, переход от щелочных KCl растворов к кислым должен был совершаться примерно при 300 °C.

Однако выясняется, что значения температуры, при которых происходит грейзенизация и появляются кислые растворы, если судить по данным И.Н. Кига́я и Ю.В. Самоварова [13] для Sn-W месторождения Трудовое в Киргизии (рис. 4) и многим другим, оказываются достаточно высокими и соответствуют тем, при которых растворы, согласно экспериментальным данным, должны были быть ещё щелочными. Более того, в стадии щелочного метасоматоза температура иногда опускается достаточно низко, до 300 °C и ниже, но при этом никаких кислотных метасоматитов не появляется.

Единственным логичным объяснением выноса кремнезёма при кислотном выщелачивании и высокой температуре грейзенизации служит гетерогенизация флюидов и формирование кислотных метасоматитов под воздействием конденсатов газовой фазы субкритических флюидов. Такая модель "пародоминирующих гидротермальных систем" применительно к современным геотермам вулканогенных областей была предложена Д. Уайтом и др. [44]. Правда, авторы этой модели не знали, на какие рудообразующие современные и палеогидротермальные системы такая модель может быть распространена. В качестве вариантов они предполагали ртутные и, не очень уверенно, медно-порфировые месторождения.

Однако нами были открыты две важные закономерности, использованные в качестве критериев применимости модели гетерофазных флюидов к генезису месторождений, связанных с кислотными метасоматитами [9]. Первая закономерность — это показанный выше вынос SiO_2 из пород при формировании кислотных метасомати-

тов. Вторая закономерность заключается в том, что в последовательном ряду рудно-метасоматических комплексов, связанных с гранитоидным магматизмом, первые типичные жилы заполнения всегда предваряются формированием грейзенов. Иными словами, грейзены возникают только при появлении открытых трещин, в которых может осуществиться гравитационная сепарация жидкой и газовой фаз флюида. Обе закономерности в совокупности приводят к однозначному выводу о том, что кислотное выщелачивание в эндогенных условиях производится только конденсатами газовой фазы в верхних этажах гетерогенизированных флюидных систем [9, 13].

Рассмотрим механизм магматогенного минералообразования с учётом изложенного выше. Если при кристаллизации дифференцированных материнских гранитоидных интрузивов в остаточном расплаве возникает водный флюид, объём и давление его прогрессивно нарастают по мере кристаллизации расплава¹. Первоначально флюид под давлением просачивается в закристаллизованную кору интрузива и вмещающие породы, производя скарнирование и щелочной метасоматоз с сопряженным метасоматическим рудоотложением². Со временем давление флюида может превысить литостатическое на величину прочности пород на разрыв (которая обычно не превышает 100–300 бар). Тогда происходит гидроразрыв (*hydrorupture, hydrofracturing*). Под давлением флюида могут открываться старые или создаваться новые трещины. При этом резко увеличивается объём флюида, что приводит к адиабатическому падению T и P флюида с переходом его в субкритическое состояние. Гетерогенизация флюида в полостях открытых трещин приведет к гравитационному разделению газовой и жидкой фаз. При этом SiO_2 вместе с нелетучими $NaCl$, $NaOH$, KOH , хлоридными или иными комплексами рудообразующих металлов будет накапливаться в основном в жидкой фазе. Как экспериментально показал М.А. Стырикович [27], концентрации C компонентов в сосуществующих газовой и жидкой фазах и плотности этих фаз связаны соотношением:

$$C_e / C_{ж} = (\rho_g / \rho_{ж})^n,$$

где $n = 1,9$ для SiO_2 и $4,0$ для $NaCl$, так что при

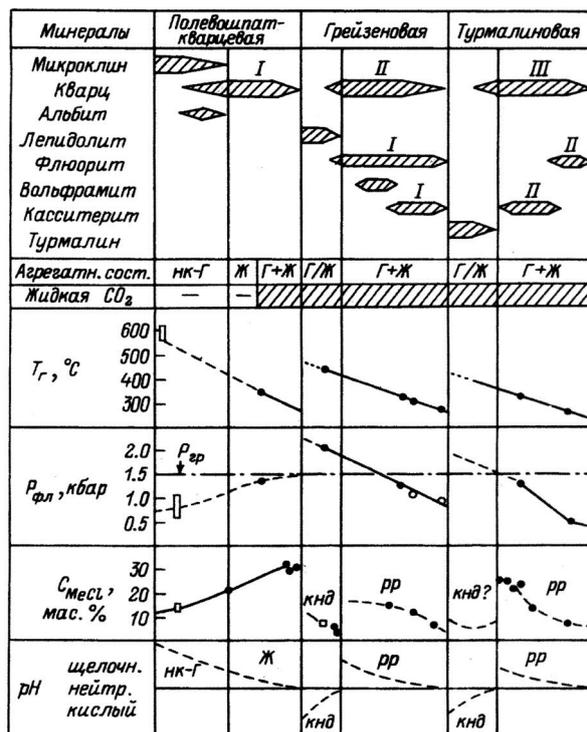


Рис. 4. Эволюция минералообразования на олово-вольфрамовом месторождении Трудовое, Киргизия [12]. Римские цифры – генерации минералов. Темные кружки – измеренные значения, светлые – минимальные, прямоугольники – величины, оцененные по косвенным данным (высота отвечает возможным пределам). В строке "Жидкая CO₂" штриховкой показаны интервалы гетерофазности флюидов. Агрегатное состояние: **нк** – надкритическое, **ж** – жидкое, **г+ж** – не стратифицированные, сосуществующие по всему объему газ и жидкость, **г/ж** – гравитационно разделенные газ и жидкость, **кнд** – конденсат газовой фазы, **рр** – рудоотлагающий раствор, T_g – температура гомогенизации, $P_{фл}$ – давление флюида, $P_{гр}$ – давление, достаточное для гидроразрыва, $C_{месц}$ – концентрация $NaCl + KCl$ или валовая, в экв. $NaCl$ (масс.%)

$\rho_g : \rho_{ж} = 1 : 2$, концентрации SiO_2 и $NaCl$ в газовой фазе будут, соответственно, в 4 и 16 раз меньше, чем в жидкой.

Летучие кислотные компоненты (HCl , HF , CO_2 , H_2S , SO_2) будут преимущественно накапливаться в газовой фазе [44, 9]. Тогда при конденсации газовой фазы в трещинах и капиллярах пород (или её растворении в поровых метеорных водах) в верхней части замкнутой сферы рудообразования может образоваться кислая жидкость, недо-сыщенная кремнеземом.

1. По данным ряда исследователей, недифференцированные гранитоидные магмы обычно содержат менее 4 % воды [46, 23, 26], т. е. недосыщены ею и не могут быть рудоносными для гидротермальных месторождений.
2. Следует заметить, что в этот период перемещение флюидов совершается исключительно фильтрационным способом, но никаких явлений кислотного выщелачивания при этом не наблюдается, максимальное кислотное выщелачивание (грейзенизация) развивается тогда, когда растворы имеют возможность свободно перемещаться по открытым трещинам, и роль фильтрации в их перемещении ничтожна. Это позволяет считать ошибочной гипотезу кислотно-фильтрационного эффекта Д.С. Коржинского.

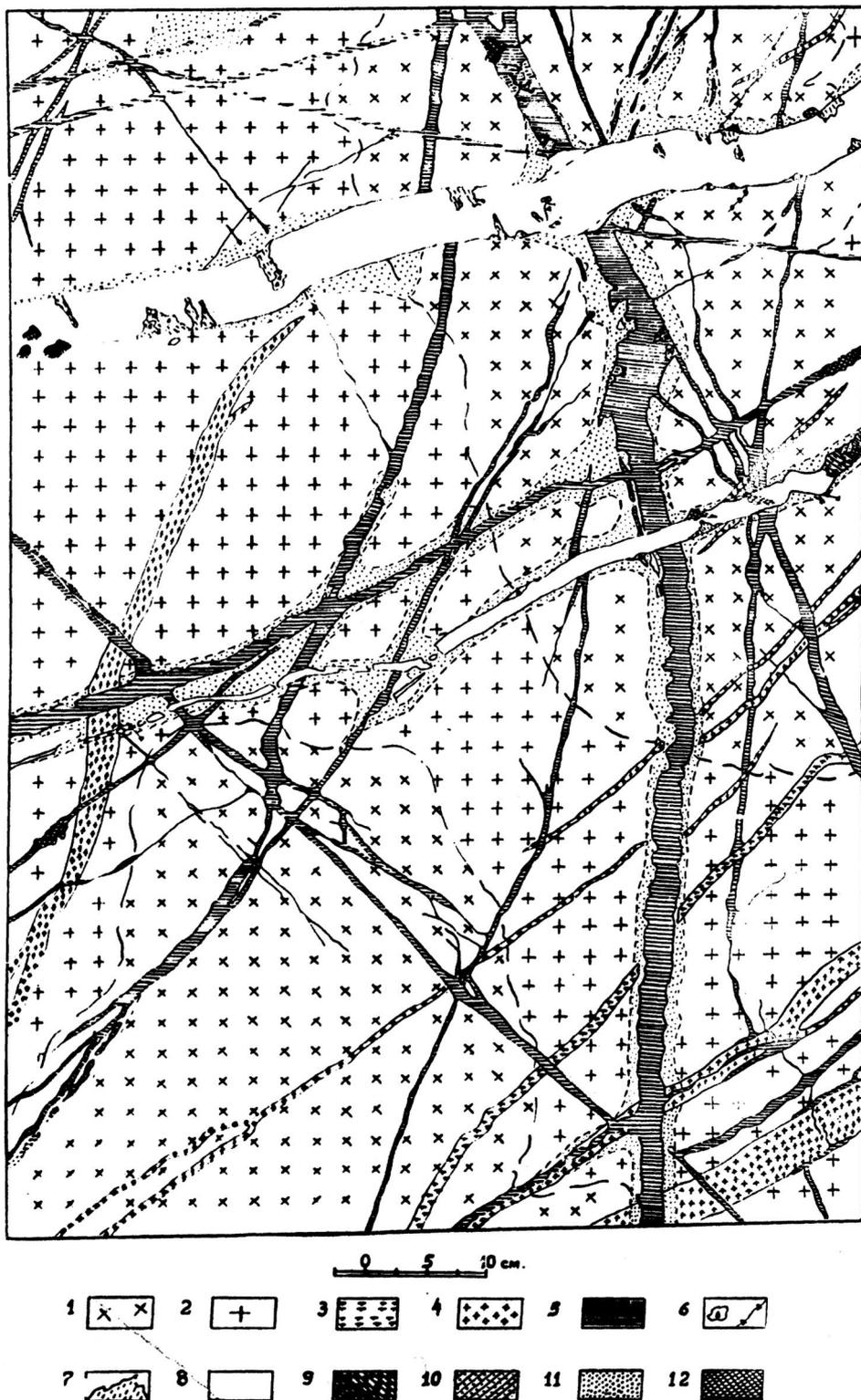


Рис. 5. Зарисовка штуфа из штокверка Первомайского молибденового месторождения (Джидинский район, Забайкалье). Вмещающая порода – слабо грейзенизированные граниты (+ – среднезернистые, x – мелкозернистые, мелкие крестики – дайки дорудные и внутрирудные относительно молибденовой минерализации). Вертикальной штриховкой обозначены кварц-молибденитовые метасоматические жилы. При внимательном наблюдении показанных на рисунке взаимоотношений двух генераций кварц-молибденитовых жил и двух генераций тонких гранитоидных даек, видно, что пересекаемые жилами дайки не раздвигаются, а замещаются. Крапом показана калишпатизация гранитов. Белое – более поздние жилы заполнения кварц-вольфрамит-мусковит-флюоритового состава (спайность мусковита указывает направление раскрытия трещин, которое совпадает для всех пересекаемых жилами заполнения элементов структуры)

Таблица 3. Эволюция магматогенного гидротермального минералообразования в пределах одного цикла металлогении, связанного с послескладчатым известково-щелочным магматизмом (по [9], с изменениями)

Тип магматизма	Главные компоненты флюидов	Смена рудно-метасоматических комплексов (РМК) снизу вверх		
		Начальный рН флюидов	Метасоматиты	Оруденение (главные элементы или минералы)
Дайки базитов	Рудоносные трещины достигают поверхности	Кислотные сверху щелочные внизу синхронно	9. Аргиллизиты, алуниты (типа "high sulfidation")	Флюорит, Hg; Au, Ag в менее окислительных условиях
			9. Адуляризация, хлоритизация, карбонатизация (типа "low sulfidation")	Au, Ag; Pb-Zn, (Sn)
Гранитоиды и кислые дайки	CO ₂ < H ₂ O, MeCl _n , Me(HS) _n , H ₃ BO ₃ , H ₂ S, ± H ₂ SO ₄	Кислотные	8. Березиты-листвениты, серицитолиты	Au, W или U; Cu, Pb -Zn, As, Sb, Hg
			7. Турмалиниты	Sn ± W, или Au
			6. Грейзены	W ± Sn, Be, Li
	Щелочные	5. Альбититы	Be, (W), или U	
		4. Калишпатиты	Mo или (Sn)	
		Близнейтральные – слабощелочные	3. Известковые скарны	Fe, B, W, Cu, Sn, Pb-Zn
2. Скаполитовые метасоматиты	Fe			
1. Магнезиальные скарны	Fe, B			
	CO ₂ H ₂ O, ± MeCl _n			

Примечание. В условиях большой глубины и высокого давления ранее показанных выше РМК формируются редкометалльные пегматиты. Не все, но несколько (от 2 до 6) рудно-метасоматических комплексов могут встречаться в одном рудном поле или на одном месторождении при сохранении указанной последовательности, хотя и с некоторыми пробелами. Два последних типа гидротермальных изменений (№ 9) развиваются одновременно на разных уровнях эпитептермальных систем. Металлы, указанные в скобках, соответствуют редко встречающимся типам минерализации.

Генетическая модель формирования месторождений, связанных с кислотными метасоматитами, при участии гетерофазных флюидов была впервые разработана И.Н. Кигаем [9]. В последующем возможность длительного сосуществования газовой и жидкой фаз в системе NaCl–CO₂–H₂O в достаточно широком P-T диапазоне была экспериментально установлена М. Геригом [33] и затем подтверждена термодинамическими расчетами Т. Бауэрс и Г. Хелгесона [29]. Позднее И.Н. Кигаи и Ю.В. Самоваров [13] осуществили детальное изучение минерализации и флюидных включений Sn-W месторождения Трудовое в Киргизии, которое полностью подтвердило правильность основных положений теоретической модели. На парагенетической диаграмме (рис. 4) можно видеть, что в начале грейзеновой стадии давление флюидов значительно превысило литостатическое, обеспечив тем самым прорыв флюидов во вмещающие породы и последующую их гетерогенизацию. Этот переход можно также проиллюстрировать рисунком большого штуфа из Первомайского молибденового месторождения в Восточном Забайкалье, на котором сочетаются чисто метасоматические кварц-молибденитовые жилы щелочного периода с типичными жилами заполнения кварц-вольфрамит-флюоритового состава, сопровождаемыми грейзенизацией гранитов (рис. 5).

Многие исследователи флюидных включений фиксировали проявление гетерофазности флюидов, описывая ее как "кипение": [35, 40, 36, 30]. С. Драммонд и Х. Омото [31] оценили химические следствия кипения флюидов в открытых и замкнутых системах. По их мнению, к которому позже присоединились Э. Реддер и Р. Боднар [43], кипение должно приводить к увеличению концентрации металлов в жидком флюиде и, следовательно, к рудоотложению. Однако они не учли, что при кипении будут улетучиваться в основном кислотные компоненты, что приведет к нарастанию щелочности остаточного раствора и увеличению растворимости рудных компонентов. Дело в том, что практически все рудообразующие металлы обладают амфотерными свойствами, и минимум их растворимости приходится на близнейтральную область, в стороны от которой при нарастании кислотности либо щелочности флюидов растворимость металлов увеличивается, что препятствует их осаждению. Это подтверждается установленной экспериментально зависимостью от рН флюидов растворимости сфалерита и арсена [21] и термодинамическими расчетами для касситерита [34]. В результате отложение рудных минералов задерживается практически до окончания формирования кислотных метасоматитов в верхнем этаже системы [9].

Образование кислотных метасоматитов при участии конденсатов газовой фазы требует десятков и сотен тысяч лет [9]. Большую часть этого времени системы оказываются замкнутыми, экранированными от поверхности [37], и спокойное равновесие газовой и жидкой фаз сменяется в них пузырьковым кипением только в краткие моменты разгерметизации систем под влиянием накопленного сверхлитостатического флюидного давления. Это совершается на месторождениях тем реже, чем больше глубина их формирования. При таких спадах давления происходит приток в систему экзогенных вод, способствующий поднятию зеркала термальных вод в зону, где ранее формировались предрудные метасоматиты. При этом осуществляется разбавление растворов, которое приводит к уменьшению концентрации комплексообразующих лигандов (Cl, HS и др.) и в связи с этим – к распаду комплексов и рудообразованию. При рудоотложении и окварцевании происходит закупорка трещинных рудоподводящих каналов и пор околорудных метасоматитов [12]. В результате сфера рудоотложения изолируется от источника флюидов, и данная стадия минералообразования заканчивается. Для начала следующей стадии требуется дальнейшая кристаллизация интрузива и увеличение в расплаве объема свободного водного флюида до приобретения им сверхлитостатического давления, необходимого для гидроразрыва.

На многих малоглубинных золото-серебряных и оловянных месторождениях Сибири и Дальнего Востока России наблюдается сочетание низкотемпературных щелочных метасоматитов (хлоритизация, адуляризация) на нижних горизонтах и кислотных (каолинизация, алунитизация) – на верхних. Это может быть объяснено тем, что рудоконтролирующие трещинные системы месторождений в процессе их развития достигают земной поверхности или приближаются к ней. Происходит улетучивание кислых газов в атмосферу (или смешение их с метеорными водами) с результирующим ощелачиванием остаточных жидких растворов.

Общая эволюция рудно-метасоматических комплексов одного цикла металлогении, связанного с известково-щелочными магмами надсубдукционных зон и внутриконтинентальных зон активизации, приведена в табл. 3. Из показанных в ней рудно-метасоматических комплексов на конкретных месторождениях наблюдаются, как

правило, не более двух – четырех. Но указанная последовательность РМК на каждом месторождении соблюдается.

Выводы. Таким образом, магматогенные флюиды сначала являются щелочными и при охлаждении до 450–300 °С становятся кислыми. Однако причина такой эволюции заключается не в гипотетической опережающей волне кислотных компонентов, а в особенностях зависимости диссоциации продуктов гидролиза хлоридов Na, K, Ca и Mg от температуры и давления. При этом в высокотемпературный щелочной период может иметь место неоднократное увеличение щелочности, а в кислотный – неоднократное нарастание кислотности флюидов, связанные с прерывистостью поступления флюидов в сферу рудообразования [8]. В каждый из таких циклов, соответствующих стадиям минерализации, нарастание щелочности или кислотности флюидов в начале стадии, приводящее к метасоматическим изменениям вмещающих пород, сменяется их понижением вследствие взаимодействия растворов с вмещающими породами, чем создаются условия для рудоотложения. Флюиды, с которыми связано образование кислотных метасоматитов, являются конденсатами газовой фазы субкритического гетерогенизированного флюида. Рудоотложение происходит из жидкой фазы и после формирования кислотных метасоматитов той же стадии минерализации [9, 10].

Важно подчеркнуть, что к группе рудных месторождений, в которых оруденение сопряжено с предрудными кислотными метасоматитами и формируется при участии гетерофазных флюидов, относятся все постскладчатые жильные месторождения W, Sn, Be, Li, генетически связанные с восстановленными гранитоидами известково-щелочного ряда, и месторождения Au, Ag, Cu, Pb, Zn, As, Sb, Hg, генетически связанные с окисленными базитами мантийного происхождения или их кислыми дифференциатами – плагиогранитами [11].

Благодарности. Рассмотренные в статье вопросы обсуждались с покойным академиком Д.С. Коржинским, которому автор весьма благодарен за понимание и поддержку, оказанные ему, несмотря на расхождения во взглядах. Автор признателен также профессору Д.В. Гричуку (МГУ) за полезное обсуждение некоторых затронутых в статье вопросов.

1. *Балицкий В.С и Зубкова Е.И.* Аккумуляция кремнезема в гидротермальных растворах // Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. – Новосибирск: Наука, 1974. – С. 114–119.
2. *Бородаевский Н.И., Бородаевская М.Б.* Берёзовское рудное поле (геологическое строение). – М.: Металлургиздат, 1947. – 264 с.
3. *Брызгалин О.В.* Некоторые сильные электролиты в надкритической области (оценка констант диссоциации на основе электростатической модели) // Геохимия. – 1985. – № 8. – С. 1184–1195.
4. *Говоров И.Н.* Редкометалльные грейзены в карбонатных породах // Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. – Т. 3. – М.: Наука, 1966. – С. 156–184.
5. *Жариков В.А., Зарайский Г.П.* Экспериментальное исследование метасоматизма: состояние, перспективы // Геология рудн. месторождений. – 1973. – Т. 15, № 4. – С. 3–18.
6. *Жариков В.А., Омеляненко Б.И.* Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями // Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов. – М.: Недра, 1965. – С. 119–194.
7. *Кига́й И.Н.* Лифудзинское оловорудное месторождение и некоторые вопросы гидротермального минералообразования. – М.: Наука, 1966. – 248 с.
8. *Кига́й И.Н.* О пульсационной теории и критериях стадийности гидротермального минералообразования // Зональность гидротермальных рудных месторождений. – Т. 2. – М.: Наука, 1974. – С. 164–195.
9. *Кига́й И.Н.* Модель многостадийного минералообразования, согласующаяся с вариациями основных параметров гидротермального процесса // Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. – Новосибирск: Наука, 1979. – Т. 2. – С. 7–34.
10. *Кига́й И.Н.* Генезис гидротермальных месторождений цветных и редких металлов, связанных с гранитами : Докт. дисс. в форме научного доклада (геол.-мин. наук.). – М.: ИГЕМ, 1989. – 46 с.
11. *Кига́й И.Н.* Редокс-проблемы "Металлогенической специализации" магматитов и гидротермального рудообразования // Петрология. – 2011. – Т. 19, № 3. – С. 316–334.
12. *Кига́й И.Н., Николаев С.В.* О влиянии физических свойств гидротермально измененных пород на метасоматическое рудоотложение // Геология рудн. месторождений. – 1965. – № 2. – С. 25–37.
13. *Кига́й И.Н., Самоваров Ю.В.* Минералообразование при участии гетерофазных флюидов на примере оловорудного месторождения Трудовое в Киргизии // Зап. ВМО. – 1989. – Вып. 2. – С. 8–24.
14. *Кига́й И.Н., Тагиров Б.Р.* Эволюция кислотности рудообразующих флюидов, обусловленная гидролизом хлоридов // Петрология. – 2010. – Т. 18, № 3. – С. 270–281.
15. *Коржинский Д.С.* Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 332–452.
16. *Коржинский Д.С.* Гидротермальная кислотно-щелочная дифференциация // Докл. АН СССР. – 1958. – Т. 122, № 2. – С. 267–270.
17. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. – 1-е изд. – М.: Наука, 1969. – 112 с.
18. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. – 2-е изд. – М.: Наука, 1982. – 104 с.
19. *Левицкий О.Д.* Вольфрамовые месторождения Восточного Забайкалья // Месторождения редких и малых металлов СССР. – Т. II. – М.: Изд-во АН СССР, 1939. – 271 с.
20. *Метасоматиты и метасоматические породы* / Под ред. В.А. Жарикова, В.Л. Русинова. – М.: Науч. мир, 1998. – 490 с.
21. *Мелентьев Б.Н., Иваненко В.В., Памфилова Л.А.* Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. – М.: Наука, 1968. – 104 с.
22. *Наковник Н.И.* Определение количественного изменения вещества при гидротермальном метаморфизме // Зап. ВМО. – 1958. – Вып. 4. – С. 401–417.
23. *Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А. и др.* Средний состав магматических расплавов главных геодинамических обстановок по данным изучения расплавных включений в минералах и закалочных стёкол пород // Геохимия. – 2010. – № 12. – С. 1266–1288.
24. *Наумов Г.Б., Дорофеева В.А.* Химическая природа эволюции кислотности эндогенных растворов // Геохимия. – 1975. – № 2. – С. 248–258.
25. *Рафальский Р.П.* К проблеме кислотности гидротермальных растворов // Геохимия. – 1987. – № 3. – С. 402–415.
26. *Рейф Ф.Г.* Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. – М.: Наука. 1990. – 181 с.
27. *Стырикович М.А.* Исследование растворимости малолетучих соединений в водяном паре высокого давления // Термодинамика и строение растворов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 158–166.
28. *Щербань И.П.* Условия образования низкотемпературных околорудных метасоматитов (на примере Алтае-Саянской области). – Новосибирск: Наука, 1975. – 200 с.
29. *Bowers T.S., Helgeson H.C.* Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O–CO₂–NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H₂O–CO₂–NaCl fluids at high pressures and temperatures // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1983. – V. 47, № 7. – P. 1247–1275.
30. *Bussink R.W., Kreulen R & DeJong A.F.M.* Gas analyses, fluid inclusion and stable isotopes of the Panasqueira W-Sn deposits, Portugal // Bulletin de Mineralogie. – 1984. – Vol. 107, № 6. – P. 703–713.
31. *Drummond S.E., Ohmoto H.* Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal system // Econ. Geol. 1985. – V. 80, № 1. – P. 126–147.
32. *Franck E.U.* Hochverdichteter wasserdampf. III. Ionendissoziation von KCl, KOH und H₂O in überkritischen Wasser // Z. Phys. Chem. N.F. – 1956. – B. 8. – S. 192–206.
33. *Gehrig M.* Phasengleichgewichte und PVT-Daten ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlen-dioxid und Natriumchlorid bis 3 kbar und 550°C. University of Karlsruhe, doct. Dissert. Hoch-schulSammlung Naturwissenschaft, Chemie. – 1980. – B. 1. – Freiburg: HochschulVerlag, 1980. – 104 s.

34. Jackson K.J. & Helgeson H.C. Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin. I. Calculation of solubility of cassiterite at high pressures and temperatures // *Geoch. et Cosmochim. Acta.* – 1985. – Vol. 79, № 1. – P. 1–22.
35. Kelly W.C., Turneure F.C. Mineralogy, paragenesis and geothermometry of the tin and tungsten deposits of the Eastern Andes, Bolivia // *Econ. Geol.* – 1970. – V. 65, № 6. – P. 609–680.
36. Kelly W.C., Rye R.O. Geologic, fluid inclusion, and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal // *Econ. Geol.* – 1979. – V. 74, № 8. – P. 1721–1822.
37. Kigai I.N. Two hydrodynamic types of ore forming systems // *Metallization associated with acid magmatism.* – Prague, 1978. – V. 3. – P. 343–348.
38. Lindgren, W. Volume changes in metamorphism // *Jour. of Geol.* – 1918. – Vol. 26, №6. – P. 542–554.
39. Lindgren, W. Metasomatism // *Bull. Geol. Soc. Amer.* – 1925. – Vol. 36, № 1. – P. 247–262.
40. Roedder E. Fluid inclusion studies of the porphyry type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado // *Econ. Geol.* – 1971. – V. 66, № 1. – P. 98–120.
41. Roedder E. Composition of fluid inclusions // *U.S. Geol. Surv. Prof.* – Paper 440_JJ. – 1972. – 164 p.
42. Roedder E. Fluid inclusions // *Mineral. Soc. Amer. Rev. Mineral.* – 1984. – V. 12. – 644 p.
43. Roedder E., Bodnar R.J. Fluid inclusion studies of hydrothermal ore deposits // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* / Ed. H.L. Barnes ; 3rd ed. J. – London: Wiley and Sons, 1997. – P. 657–697.
44. White D.E., Muffler, L.J.P., Truesdell A.H. Vapor-dominated hydrothermal systems compared with hot-water systems // *Econ. Geol.* – 1971. – V. 66, № 1. – P. 75–97.
45. Wyllie P.J. Experimental petrology of subduction, andesites, and batholiths // *Trans. Geol. Soc. of South Africa.* – 1981. – V. 84, Pt. 3. – P. 281–291.
46. Wyllie P.J., Huang W.L., Stern C.R., & Maaloe S. Granitic magmas: possible and impossible sources, water contents and crystallization sequences // *Canad. J. Earth Sci.* – 1976. – V. 13, No. 8. – P. 1007–1020.

Kigay I.N. The Metasomatites Formed by Fluids of Calc-Alkaline Magmas. Acidity evolution of magmatic fluids is determined by dependence of dissociation constants of hydrolysis products of alkali metal chlorides on temperature and pressure. High-temperature supercritical fluids, derived from granitic melts are initially alkaline. Being cooled they can become acidic. But fluid's acidity sufficient for creation of acidic metasomatites is not a consequence of simple cooling of initially alkaline fluids or of an overtaking wave of acidic components suggested by D.S. Korzhinskii, – it is a result of acid gases' condensation at the upper parts of closed heterophase subcritical fluid systems. This conclusion is based on silica loss from all silicate host rocks during acidic leaching (greisenization, tourmalinization etc.), as well as on close relation of acidic metasomatites with filling veins and fluids' heterogenization. All types of alkaline and acidic metasomatites formation are characterized by formation of monomineral rear zones containing no quartz; these are the K-feldspar, albite or chlorite zones in alkaline metasomatites and the topaz, muscovite, tourmaline and sericite zones in acidic ones. During a multistage mineralization, any stage of mineralization is started from formation of near-fracture metasomatic column and is terminated with precipitation of ore minerals and redeposition of previously leached silica to form quartz in veins and in altered host rocks up to formation of monomineral rear quartz zones. The latter are always secondary relative to other monomineral zones. General evolution of fluid's acidity starts from subneutral fluids through high-temperature alkaline ones to acidic fluids and finally to vertically separated low-temperature acidic and alkaline fluids. This succession is rather similar to that of D.S. Korzhinskii's "overtaking acidity wave", but is instead a multiple multistage repetition of both alkaline metasomatism and acidic leaching with the conjugated ore assemblages. A group of mineral deposits, whose ore mineralization is related to preore acidic metasomatism and forms with the participation of heterophase fluids, comprises practically all postcollisional W, Sn, Be, Li vein type deposits genetically related to reduced calc-alkaline granitoids, and Au, Ag, Cu, Pb, Zn, As, Sb, and Hg deposits genetically related to oxidized basic magmatites of mantle origin.

Кігай І.Н. Метасоматити, пов'язані з флюїдами вапняково-лужних магм. Еволюція кислотності магматогенних флюїдів визначена залежністю констант дисоціації продуктів гідролізу хлоридів лужних металів від температури та тиску флюїдів. Високотемпературні надкритичні флюїди, що відділюються від гранітних розплавів, спочатку є лужними, але у процесі охолодження можуть стати кислими. Однак кислотність флюїдів, достатня для формування кислотних метасоматитів, не є наслідком простого охолодження раніше лужних флюїдів і передбачуваною Д.С. Коржинським хвилі кислотних компонентів, а може бути досягнута тільки шляхом конденсації кислих газів у верхніх частинах замкнених гетерофазних субкритичних флюїдних систем. Всім типам метасоматитів властиво утворення мономінеральних безкварцових тильових зон. Під час багатостадійного процесу кожна стадія мінералізації починається формуванням навколотріщинних метасоматичних колонок і завершується відкладенням рудних мінералів і перевідкладенням раніше вилугованого кремнезему у вигляді жильного кварцу та зон окварцювання. Загальна еволюція флюїдів відбувається внаслідок багаторазового повторення стадій лужного метасоматозу і кислотного вилуговання з відповідними рудними парагенезисами. До групи рудних родовищ, де зруденіння пов'язане з передрудними кислотними метасоматитами і формується за участі гетерофазних флюїдів, належать майже всі посткладчасті жильні родовища W, Sn, Be, Li, генетично зв'язані з відновленими гранітоїдами вапняково-лужного ряду, і родовища Au, Ag, Cu, Pb, Zn, As, Sb, Hg, генетично зв'язані з окисненими базитами мантіїного походження або їх кислими диференціатами – плагіогранітоїдами.

Поступила 14.03.2012.