

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ОСАДОЧНОГО МАРГАНЦЕВОГО РУДОГЕНЕЗА

Е.В. Старикова

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, e-mail: starspb@mail.ru

В основу термодинамического анализа процессов гидротермально-осадочного марганцевого рудогенеза положены представления о формировании рудоносных отложений из субмаринных гидротермальных растворов термоконвекционной природы (модель рециклинга). Согласно этой схеме, источником рудного вещества являются породы океанической коры, метасоматическая переработка которых просачивающимися и постепенно нагревающимися морскими водами приводит к образованию гидротермального флюида, поставляющего рудные элементы к поверхности океанического дна. Чаще всего данный механизм привлекается при рассмотрении условий генезиса современных и древних колчеданных залежей, формирующихся в зоне разгрузки высокотемпературных ($T \approx 250-350^\circ\text{C}$) растворов. Эта же схема используется и для объяснения происхождения марганцевых месторождений вулканогенных областей как производных низкотемпературных ($T \leq 200^\circ\text{C}$) гидротермальных систем. Нами разработана количественная модель формирования приустьевой марганценосной постройки на открытом участке океанического дна [Старикова и др., 2004].

При моделировании процессов формирования конвективных гидротермальных систем рассматриваются три последовательные области (Гричук, 2000):

- «нисходящая ветвь», где происходит формирование флюида в результате инфильтрации морской воды к источнику тепла, ее прогрева и взаимодействия с породами океанического дна;

- «восходящая ветвь» – область подъема гидротермальных флюидов к месту разгрузки;

- «зона рудоотложения», в которой происходит осаждение рудного материала.

Термодинамическое моделирование методом многоволнового проточного ступенчатого реактора осуществлялось с помощью программ GBFLOW и GRDEP [Гричук, 2000]. Рассматривалась система из 13 элементов (H, O, K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Al, Si, C, S, Cl), образующих 50 твердых фаз и 43 компонента водного раствора.

Нисходящая ветвь конвективной гидротермальной системы характеризуется взаимодействием морской воды с базальтами при постепенном увеличении температуры в ходе просачивания воды по трещинам. В модельных расчетах эта область представляется как реактор, состоящий из последовательности изотермо-изобарических ячеек, причем давление во всей системе постоянно и равно 500 бар, а температура увеличивается по ступеням реактора от 150 до 375°C. С ростом температуры интенсифицируется взаимодействие воды и породы, этот параметр вводится в расчеты в виде отношения количеств прореагировавших породы и воды (П/В).

Модельные расчеты выявили существование двух контрастных областей, различающихся составом гидротермального раствора и метасоматических ассоциаций. Эти области отвечают низкотемпературной части системы с флюидодоминирующим режимом ($\text{П/В} < 0,02$) (рис. 1, левая часть диаграмм) и высокотемпературной части с порододоминирующим режимом ($\text{П/В} > 0,02$) (рис. 1, правая часть диаграмм).

При флюидодоминирующем режиме, существующем в низкотемпературной части системы, раствор характеризуется низкими значениями pH (до 3), из-за постепенного накопления HCl, высоким окислительным потенциалом, благодаря активности кислорода морской воды (рис. 1б,д), и обогащается компонентами, экстрагируемыми из базальтов. Содержания кремнезема в нем могут достигать 10-14 ммоль/кг, главным образом в форме H_4SiO_4^0 , железа – 0.н ммоль/кг преимущественно в виде FeOHCl_2^- и небольших количеств Fe^{2+} и FeCl^+ , и марганца – 0.0н-0.н ммоль/кг, в основном как MnCl^+ и Mn^{2+} (рис. 1в). Содержания Na, K, Ca и C в растворе близки к их концентрациям в морской воде, но наблюдается постепенное связывание Mg и SO_4^{2-} в новообразованные фазы (рис. 1г,д). В составе равновесных апобазальтовых метасоматитов преобладают Mg-хлорит, ангидрит, кварц, гематит и каолинит (пиррофиллит); в наиболее низкотемпературной части образуются также пиролюзит и магнезит (рис. 1а).

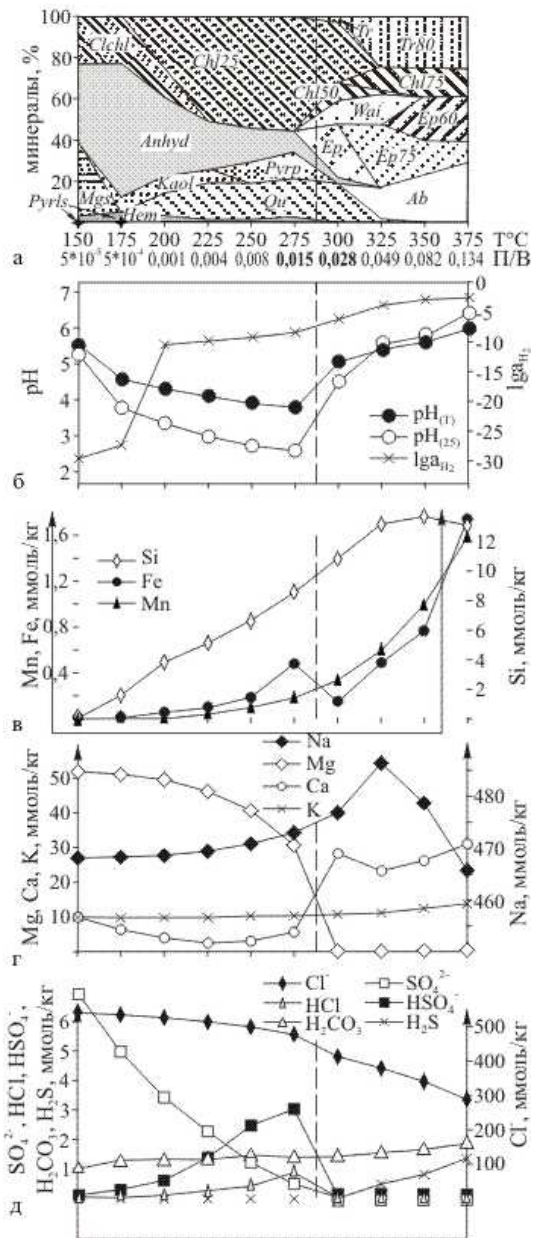


Рис. 1. Минеральный состав метасоматитов (а) и гидротермального раствора (б-д), 100-я «волна». Названия минералов и формулы:

- Qu – кварц – SiO_2
 Hem – гематит – Fe_2O_3
 Pylr_{ls} – пиролюзит – MnO_2
 Mgs – магнезит – MgCO_3
 Anhyd – ангидрит – CaSO_4
 Kaol – каолинит – $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
 Pyrp – пирофиллит – $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
 Clchl – клинохлор – $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
 Chl25 – твердый раствор дафнит(25)-клинохлор(75) – $\text{Mg}_{3,75}\text{Fe}_1\text{Al}_{1,25}(\text{Al}_{1,25}\text{Si}_{2,75}\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
 Chl50 – твердый раствор дафнит(50)-клинохлор(50) – $\text{Mg}_{2,5}\text{Fe}_2\text{Al}_{1,5}(\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
 Chl75 – твердый раствор дафнит(75)-клинохлор(25) – $\text{Mg}_{1,25}\text{Fe}_3\text{Al}_{1,75}(\text{Al}_{1,75}\text{Si}_{2,25}\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
 Ep – эпидот – $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
 Ep75 – твердый раствор эпидот(75)-цоизит(25) – $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
 Ep60 – твердый раствор эпидот(60)-цоизит(40) – $\text{Ca}_2\text{Fe}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
 Tr – тремолит – $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
 Tr80 – твердый раствор тремолит(80)-актинолит(20) – $\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Fe}(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
 Ab – альбит – $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
 Wai – вайрацит – $\text{CaAl}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_4$

При порододоминирующем режиме ($\text{P/B} > 0,02$), существующем на высокотемпературных ступенях, раствор обогащается восстановителями (H_2 и H_2S) (рис. 1б,д) и приобретает околонеутральные значения pH (рис. 1б). Характерной чертой флюида становится полное исчерпание Mg и S^{VI} ; содержание растворенных форм Ca и Na регулируется образованием плагиоклазов и цеолитов (рис. 1а,г,д). В растворе продолжают накапливаться Mn и Si, а в концентрации Fe при $T < 350^\circ\text{C}$ наблюдается резкий минимум (рис. 1в). С ростом температуры процесс извлечения рудных компонентов интенсифицируется. Равновесные метасоматиты слагаются эпидотом, Fe-хлоритом, актинолитом, альбитом и цеолитами (рис. 1а).

Восходящая ветвь конвективного потока (подрудная зона) характеризуется незначительным развитием метасоматических изменений. В качестве исходного флюида в этой области используется модельный раствор, полученный при расчете нисходящей ветви, охлажденный на 25°C , при этом не учитывается его взаимодействие с вмещающими базальтами ($\text{P/B} = 0$).

Состав водной и твердых фаз системы на восходящей ветви конвекции определяется составом и свойствами гидротермального раствора, сформировавшегося на предыдущем этапе циркуляции. Если взаимодействие породы и морской воды на нисходящей ветви характеризовалось флюидодоминирующими условиями, то при подъеме флюида осаждается небольшое количество кварца и ангидрита. При порододоминирующих условиях в очаге системы, в подрудной зоне образуются кварц, сульфиды и алюмосиликаты. Состав и свойства модельного раствора во всех случаях изменяются незначительно.

В зоне рудоотложения гидротермальный флюид, смешиваясь с придонными водами, теряет часть рудной нагрузки в результате чего образуется приустьевая постройка. Каждая новая порция флюида просачивается через рудное тело, взаимодействуя с ним, а затем смешивается с морской водой, что приводит к осаждению новых фаз, осуществляющих прирост постройки. Для расчета по этой схеме использовалась программа GRDEP [Гричук, 2000].

Продуктами отложения высокотемпературных флюидов являются кварц, пирит и магнетит (цветные металлы в расчет не вводились). Осаждение марганца вблизи источника в таких системах невозможно из-за высокой восстановленности среды. Таким образом, растворенный марганец уходит в составе гидротермального плюма и рассеивается в водной толще.

Необходимые условия для кристаллизации марганца непосредственно у устья гидротермы создаются в низкотемпературных системах, характеризующихся флюидодоминирующим режимом взаимодействия базальтов с морской водой на нисходящей ветви конвекции ($P/V < 0,02$). На океаническом дне из таких низкотемпературных ($< 150^\circ\text{C}$), кислых ($\text{pH}_{25} \approx 3,5$), окислительных растворов отлагаются оксидные формы рудных элементов – кварц, гематит и пиролюзит. Причем, градиенты температуры, pH и окислительного потенциала в зоне рудоотложения приводят к дифференциации вещества: в приустьевой зоне откладывается железо-кремнистый материал, а марганец осаждается лишь в наиболее удаленных от устья периферийных частях рудной залежи. Зональность рудного тела сохраняется на протяжении всего периода жизнедеятельности гидротермальной системы – вновь поступающие порции раствора растворяют и переотлагают марганцевые минералы во внешние части растущего рудного тела.

Предложенная модель хорошо согласуется с природными и экспериментальными данными. Расчеты воспроизводят состав апобазальтовых метасоматитов, как по набору минералов, так и по составу промежуточных членов изоморфных рядов. В отношении поведения компонентов раствора также достигнуто хорошее соответствие экспериментальным данным.

Моделирование зоны рудоотложения выявило характерную для океанских марганцеворудных объектов зональность, набор же рудных минералов, полученный в расчетах, отличен. Для океанских объектов наиболее типичны тодорокит, бёрнессит и аморфные Mn-оксигидроксиды, а в составе железо-кремнистой части отложений преобладают аморфные кремнезем и Fe-оксигидроксиды, гетит, изредка гематит и нонтронит. Различия модельных и природных минеральных форм обусловлены тем, что в расчетах равновесий не может быть учтена скорость кристаллизации, и поэтому метастабильные аморфные фазы, наблюдаемые в природных обстановках, в модельных расчетах «заменяются» на термодинамически более стабильные кварц, гематит и пиролюзит.

Таким образом, согласно результатам термодинамического моделирования, гидротермально-осадочные марганцеворудные залежи образуются при поступлении на океаническое дно низкотемпературных ($< 250^\circ\text{C}$), кислых ($\text{pH}_{25} \approx 3,5$), окислительных гидротермальных растворов термоконвекционной природы, сформированных при флюидодоминирующем режиме взаимодействия морской воды с подстилающими базальтами ($(P/V_{ij})_{\text{max}} < 0,02$). По породам развивается метасоматическая ассоциация цеолитовой фации: клинохлор, ангидрит, кварц, гематит и каолинит (или пирофиллит). Градиенты температуры, pH и окислительного потенциала в зоне рудоотложения приводят к придонной дифференциации вещества: в приустьевой зоне отлагается кварц и гематит, а марганец накапливается в периферийной части постройки в виде пиролюзита.

Исследования поддержаны РФФИ (проект № 08-05-00415).

Список литературы

Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 304 с.

Старикова Е.В., Брусницын А.И., Жуков И.Г. Палеогидротермальная постройка марганцевого месторождения Кызыл-Таш, Южный Урал: строение, состав, генезис. СПб: Наука, 2004. 230 с.