

Г. А. Третьяков
Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс
genatret@yandex.ru

Поведение элементов при взаимодействии базальта с морской водой в гидротермальных условиях

С помощью физико-химического моделирования взаимодействия базальтового стекла и горячей морской воды оценена экстрактивная способность раствора и поведение элементов в зоне гидротермальной переработки пород над магматическим очагом в осевой зоне срединно-океанического хребта. Методические приемы и исходные параметры построения подобных моделей описаны нами ранее [Третьяков, Мелекестева, 2011; Tret'yakov, 2013; Melekestseva et al., 2014 и др.]. В постановке данной задачи предполагается, что источником рудного вещества являются базальты, взаимодействующие с морской водой в зонах прогрева окружающих пород интрузивным теплом. Моделирование взаимодействия морской воды и базальтового стекла выполнялось в программе «Селектор» методом изменения соотношения базальт/морская вода. Мультисистема для расчетов включала 41 элемент: Ag, Al, Ar, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, C, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, H, Hg, I, K, Li, Mg, Mn, N, Na, Ni, O, P, Pb,

Rb, S, Sb, Se, Si, Sr, Te, Tl, W, Zn. Состав исходных веществ (базальтовое стекло и морская вода), использованных в расчетах, опубликован в работе [Melekestseva et al., 2014]. Расчеты выполнялись из предположения, что зона гидротермальной переработки базальтов расположена на глубине 400 м ниже морского дна [Butterfield, 2000], что соответствует глубине 2400 м и гидростатическому давлению 25 МПа, температура оценивалась в 350 °С.

Расчеты показали, что для низких значений $Ig(\text{базальт/морская вода})$ (в дальнейшем $-\xi$) < -3.1 , т.е. при сильной промывке базальта раствором нагретой морской воды, характерен гематит, сохраняющийся до значений $\xi -1.72$, а выше этого соотношения в породе появляется магнетит (рис. 1а). Силикатная составляющая вторичных минеральных ассоциаций в этой области представлена хризотилом и Mg-хлоритом ($\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) (рис. 1б). Здесь сохраняется высокий окислительно-восстановительный потенциал системы, буферлируемой морской водой ($Eh_{350} > 0.5 \text{ В}$), который резко падает до 0 при $\xi -3.02$. В породе привносятся брусит и ангидрит, последний сохраняется вплоть до $\xi 0$. При $\xi \approx -3$ ассоциация Mg-хлорита и хризотила сменяется на тальк + амезит (рис. 1б), в свою очередь, тальк исчезает при $\xi > -1.55$. Следует отметить наличие кварца в интервале $-2.66 < \xi < -1.41$. При $\xi -1.65$ появляются вторичные силикаты: Mg-Fe-монтмориллонит, Na-плагиоклаз, актинолит, Mg-Mn-хлорит, Sr-Mg-амфибол, Fe-Mg селадонит и эпидот; происходит увеличение pH_{350} от 4.2 до 5.1 и понижение Eh вплоть до значения ниже -0.3 В . Сульфиды в измененном базальте начинают массово появляться, когда ξ становится больше -1.66 (рис. 1в). Вначале появляется минерал ряда линнеит-полидимит, затем джайпурит, ряд медных минералов начинается с халькопирита и заканчивается изокубанитом, который стабилен вплоть до $\xi = 1$. При $\xi > -0.61$ стабилен сфалерит, а при $\xi > -0.58$ образуется пирит, который становится главным сульфидом в измененной породе. В малых количествах присутствуют теннантит-тетраэдрит, гринокит, самородный висмут и висмутин. Набор вторичных минералов совпадает с природными и расчетными ассоциациями измененных базальтов океанической коры [Alt et al., 1986; McCollom, Shock, 1998].

Нами оценена суммарная экстракция элементов (рис. 2а) и концентрация частиц в растворе в зависимости от соотношения базальт/морская вода (рис. 2б–з). Концентрации (г/т) золота (0.002), серебра (0.023), сурьмы (0.018), таллия (0.024) и теллура (0.003) в гидротермальном растворе контролируются их содержанием в исходном базальтовом стекле, т.к. среди твердых продуктов взаимодействия нет минералов соответствующих элементов во всем интервале изменения ξ .

Серебро и золото. Для серебра преобладающими комплексами являются AgCl_2^- и AgCl_3^{2-} , концентрации других его частиц на 2 порядка ниже (рис. 2б). Поведение золота другое: так, в области $\xi < -2$ преобладают хлоридные комплексы AuCl_3^{2-} и AuCl_2^- . При $\xi > -2$ на первое место по концентрации выходит гидросульфидный комплекс $\text{Au}(\text{HS})^0$, затем к нему присоединяется и $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, хотя его содержания остаются на 1–2 порядка ниже во всем расчетном интервале. Такое поведение комплексов золота в модельном гидротермальном растворе соответствует экспериментальным определениям форм транспорта Au [Pokrovski et al., 2009a; 2009b]. **Сурьма** в гидротермальном растворе переносится в виде $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$, **таллий** – $\text{Tl}(\text{OH})^0$ и TlCl^0 . У **теллура** в окислительных условиях преобладает TeO_3^{2-} , в восстановительных – Te^{2-} , в переходной области – H_2TeO_3^0 .

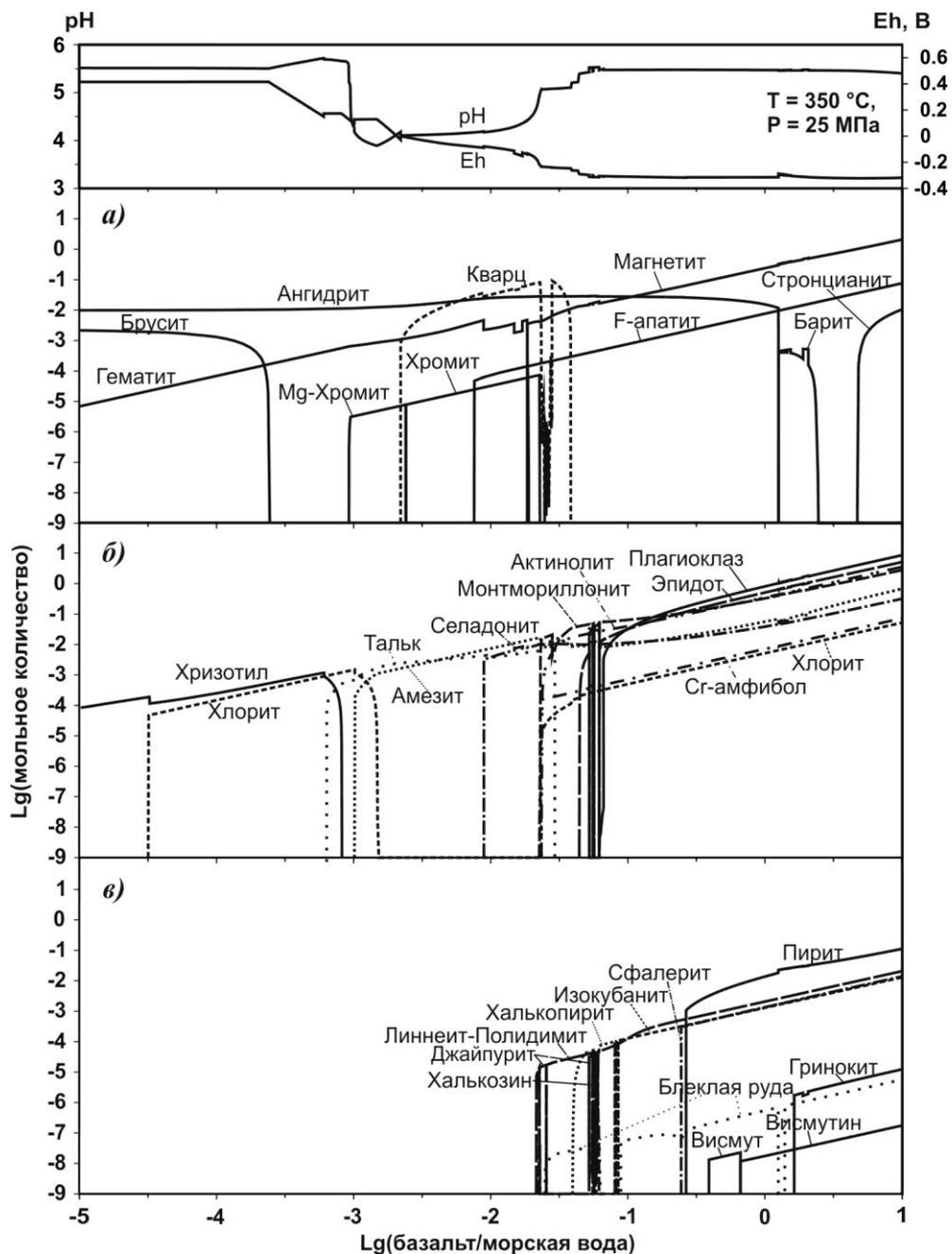


Рис. 1. Графики pH, Eh и логарифмов мольных количеств минеральных фаз вторичных продуктов, возникающих при взаимодействии базальта с морской водой при температуре 350 °С и давлении 25 МПа, в зависимости от логарифма отношения базальт/морская вода (ξ).

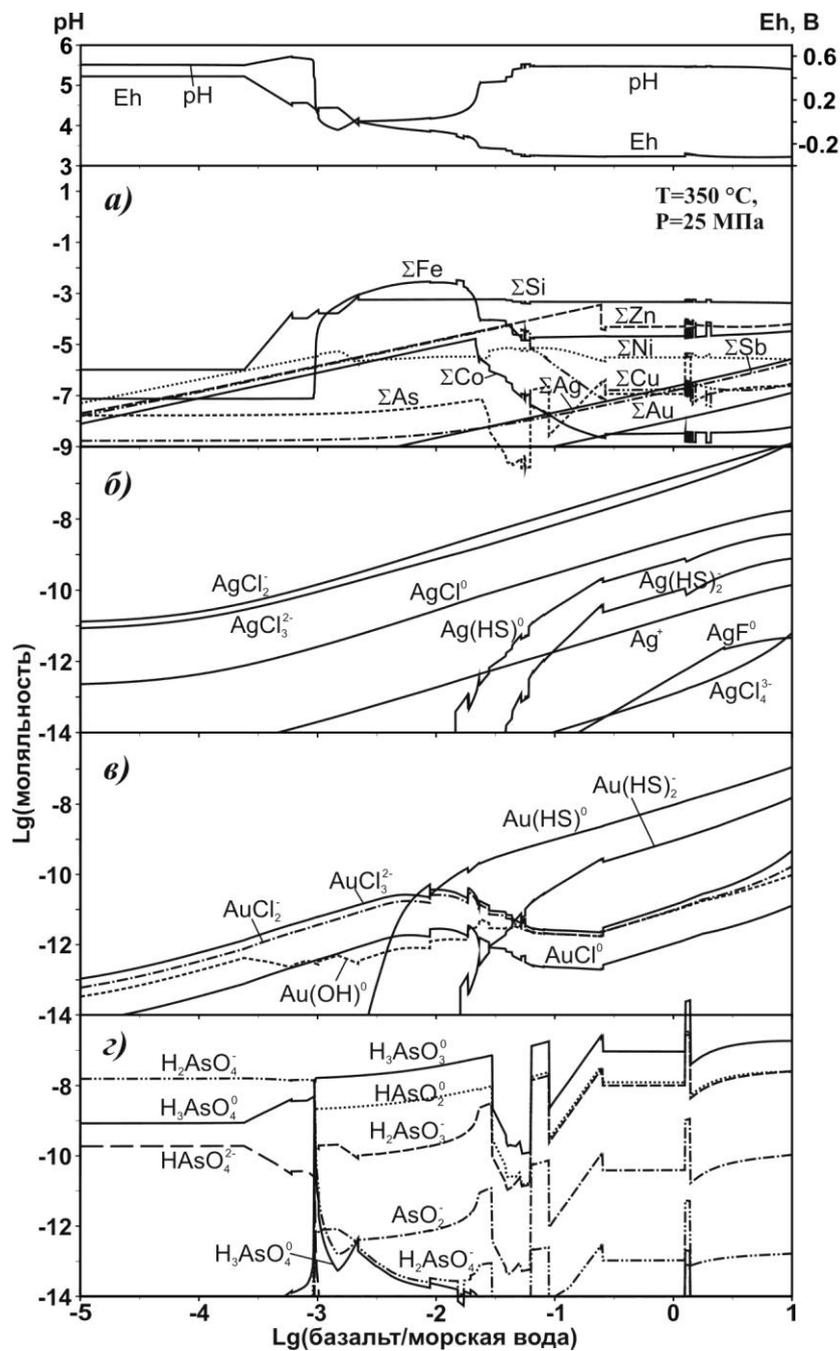
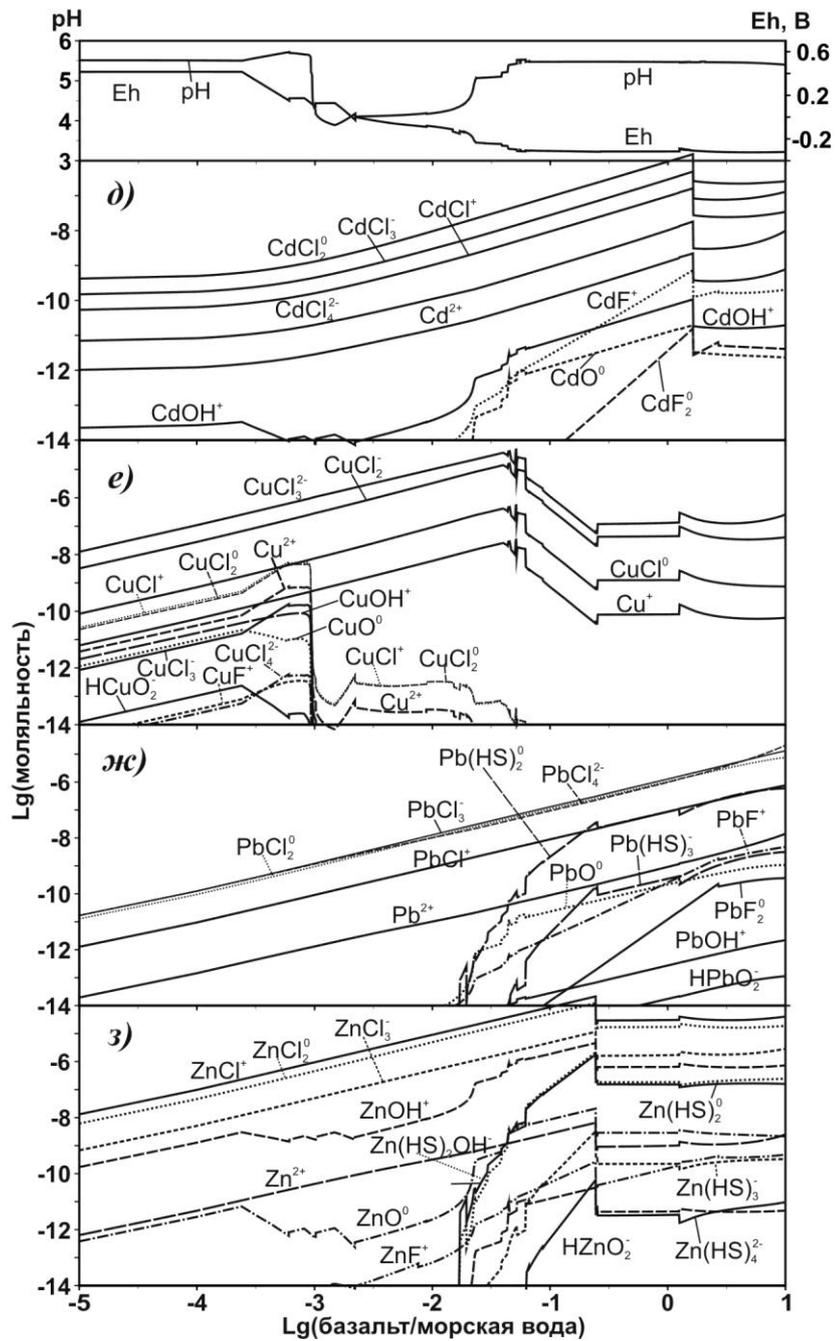


Рис. 2. Графики логарифмов суммарных содержаний элементов в растворе (а) и растворимых частиц Ag (б), Au (в), As (г), Cd (д), Cu (е), Pb (ж), Zn (з) в гидротермальной системе



в зависимости от логарифма соотношения базальт/морская вода при температуре 350 °С и давлении 25 МПа (см. текст).

Концентрации **железа** стабильны при $\xi < -3.04$ и резко возрастают в связи с падением Eh в системе (рис. 2а). Максимум (0.0035 моль/кг) они достигают при $\xi -1.82$, затем ступенчато снижаются до постоянного значения $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ моль/кг. Основные компоненты $\text{FeCl}_2^0 > \text{FeCl}^+ > \text{Fe}^{2+}$. Содержание **никеля** в растворе определяется наличием в твердых продуктах реакций силикатов и сульфидов (рис. 1б, в, 2а). Вначале происходит увеличение его концентрации в растворе вплоть до $\xi -2.82$, пока в измененном базальте не начинают формироваться Ni-содержащие силикаты тальк и амезит (рис. 2а). Далее оно незначительно увеличивается вплоть до появления среди твердых фаз сульфидов никеля при $\xi > -1.64$. Основные компоненты $\text{NiO}^0 > \text{Ni}^{2+} > \text{NiCl}^+$.

Экстракция из базальта и равномерное накопление в растворе таких рудных элементов, как Bi, Cd, Co, Cu и Zn по мере увеличения параметра ξ происходит вплоть до появления соответствующих сульфидных фаз в твердой породе, после чего их содержания заметно снижаются (рис. 2а, д, е, з). Содержание **висмута** в растворе увеличиваются до $1.16 \cdot 10^{-8}$ моль/кг при $\xi -0.45$, когда в измененной породе появляется самородный висмут, затем оно резко понижается. Основные компоненты $\text{HbVO}_2^0 > \text{BiO}_2^- > \text{BiO}^+$. Поведение **кадмия** аналогично висмуту (рис. 2д). Основные компоненты в растворе $\text{CdCl}_2^0 > \text{CdCl}_3^- > \text{CdCl}^+$. **Кобальт, медь** и **цинк** накапливаются в растворе до появления твердых фаз в продуктах реакции ($\text{Co} = 7.82 \cdot 10^{-6}$, $\text{Cu} = 5.34 \cdot 10^{-5}$, $\text{Zn} = 2.94 \cdot 10^{-4}$ моль/кг) – линнеита, халькопирита, блеклой руды, сфалерита (рис. 1в, 2а, 2е, 2з), затем их содержания снижаются. Основные компоненты: $\text{CoCl}^+ > \text{Co}^{2+}$, хлоридные комплексы одновалентной меди – $\text{CuCl}_3^{2-} > \text{CuCl}_2^-$ и цинка – $\text{ZnCl}^+ > \text{ZnCl}_2^0 > \text{ZnCl}_3^-$.

Поведение **мышьяка** определяется наличием или отсутствием теннантита в твердой породе и Eh системы (рис. 1в, 2а). В окислительных условиях преобладает комплекс $\text{H}_2\text{AsO}_4^-(\text{As}^{5+})$, а в восстановительных – $\text{H}_3\text{AsO}_3^0(\text{As}^{3+})$ (рис. 2г). **Свинец** при средних содержаниях в базальтовом стекле, равных 0.68 г/т, не образует самостоятельных фаз при высоких температурах во всем интервале ξ и накапливается в растворе в виде хлоридов: $\text{PbCl}_3^-, \text{PbCl}_2^0, \text{PbCl}_4^{2-}$ (рис. 2ж).

Содержание **кремния** в растворе постоянно на уровне $6 \cdot 10^{-6}$ моль/кг до $\xi -3.62$, затем оно начинает постепенно возрастать вплоть до появления кварца в породе (рис. 2а) и стабилизируется около $5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг. Основная частица в растворе – SiO_2^0 .

Моделирование кондуктивного охлаждения полученного раствора при просачивании через пористое пространство стенки трубы «черного курильщика» показало, что твердые продукты существенно зависят от температуры и от соотношения базальт/морская вода в зоне реакции. По рисунку 2а можно предполагать, что трубы «черных курильщиков», обогащенные пиритом, формировались из растворов, сгенерированных при $-3 < \xi < -1.7$, обогащенные медью – при $-1.7 < \xi < -1.4$, цинком $-1.2 < \xi < -0.6$. Понятно, что границы интервалов несколько условны, и зависят от конкретных содержаний элементов в породах, вовлекаемых в гидротермальную переработку.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 14–05–00630.

Литература

Третьяков Г. А., Мелекесцева И. Ю. Барит-пиритовые руды гидротермального поля Семенов-1, 13°31.13' с.ш. (Срединно-Атлантический хребет): физико-химическое моделирование

условий образования // Металлогения древних и современных океанов–2011. Рудоносность осадочно-вулканогенных и гипербазитовых комплексов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 26–31.

Alt J. C., Honnorez J., Laverne C., Emmermann R. Hydrothermal alteration of a 1 km section through the upper oceanic crust, Deep Sea Drilling Project hole 504B: Mineralogy, chemistry, and evolution of seawater-basalt interactions // *Journal of Geophysical Research*. 1986. Vol. 91. No. B10. P. 10309–10335.

Butterfield D. A. Deep ocean hydrothermal vents // In: *Encyclopedia of volcanoes*. Sigurdsson H., Houghton B. F., McNutt S. R., Rymer H., Stix J. (eds). Academic Press, San Diego, California, 2000. P. 857–875.

McCollom T. M., Shock E. L. Fluid-rock interaction in the lower oceanic crust: Thermodynamic models of hydrothermal alteration // *Journal of Geophysical Research*. 1998. Vol. 103. No B1. P. 547–575.

Melekestseva I. Yu., Tret'yakov G. A., Nimis P. et al. Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13°30.87' N): Evidence for phase separation and magmatic input // *Marine Geology*. 2014. Vol. 349. P. 37–54.

Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J. et al. An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids // *Chemical Geology*. 2009a. Vol. 259. P. 17–29.

Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J. et al. A new view on Au speciation in S-bearing hydrothermal fluids from in situ XAS and quantum-chemical modeling // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009b. Vol. 73. P. 5406–5427.

Tret'yakov G. A. Extraction of metals from the sediment by the heated seawater: A physical-chemical modeling // *Ore genesis. Proceeding papers of international conference*. Maslennikov V. V. et al. (eds). Miass: Inst. of Mineralogy UB RAS, 2013. P. 107–111.