

Масленников В. В. Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданоносных палеогидротермальных полей. Миасс: Геотур, 1999. 348 с.

Масленников В. В. Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. 384 с.

Масленников В. В., Третьяков Г. А. Физико-химическое моделирование последовательности минералообразования при субмаринном гипергенезе сульфидных отложений колчеданных месторождений уральского и куроко типов // Уральский минералогический сборник № 15. Миасс–Екатеринбург: УрО РАН, 2008. С. 9–16.

Мелекесцева И. Ю. Гетерогенные кобальт-медноколчеданные месторождения в ультрамафитах палеоостроводужных структур. М.: Наука, 2007. 245 с.

Сафина Н. П., Масленников В. В. Состав и продукты преобразования обломочных сульфидных отложений Сафьяновского и Яман-Касинского месторождений (Урал) // Литосфера, 2007. № 2. С. 130–140.

Сафина Н. П., Масленников В. В. Последовательность минералообразования в кластогенных рудах Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Записки РМО, 2008. № 4. С. 61–76.

Третьяков Г. А., Масленников В. В. Источник вещества и зональность стенки трубы «черного курильщика» по данным физико-химического моделирования // Рудогенез. Мат-лы межд. конф. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 313–317.

Ярош П. Я. Диагенез и метаморфизм колчеданных руд на Урале. М.: Наука, 1973. 240 с.

Helgeson H. C. Evaluation of irreversible reaction in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations // Geoch. et Cosmoch. Acta, 1968. Vol. 32. № 8. P. 853–877.

Karpov I. K., Chudnenko K. V., Kulik D. A. Modelling chemical mass transfer in geochemical processes. Thermodynamic relations, condition of equilibrium, and numerical algorithms // Amer. J. Sci., 1997. Vol. 297. P. 797–806.

Г. А. Третьяков¹, И. Ю. Мелекесцева²

¹ – *Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск*
genatret@uiggm.nsc.ru

² – *Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс*

Физико-химическое моделирование процессов тальк-карбонатного метасоматоза серпентинитов

Процессы серпентинизации гипербазитов широко распространены в природе. В последнее время к ним возрос интерес в связи с многочисленными находками современных гидротермальных систем, развитых в пределах выходов ультраосновных пород на дне океана. Появился ряд экспериментальных работ по взаимодействию гипербазитов с нагретой морской водой, а также термодинамическому моделированию процессов серпентинизации [Alt, Shanks, 2003; Palandri, Reed, 2004; Велинский и др., 2004; Третьяков, Мелекесцева, 2008 и др.]. Выполненные нами ранее физико-химические расчеты процессов взаимодействия гипербазитов и морской воды показали, что рудные элементы, такие как Co, Ni, Cu и др., выносятся гидротермальными

растворами и могут отложиться в виде руд при смене температурных или окислительно-восстановительных условий среды [Третьяков, Мелекесцева, 2008]. В продолжение начатых исследований было выполнено физико-химическое моделирование взаимодействия растворов с серпентинитом, приводящего к формированию тальк-карбонатных метасоматитов.

Тальк-карбонатные метасоматиты, развитые по аподунитовым и апогарцбургитовым серпентинитам и приуроченные к рудным зонам, распространены на кобальт-медноколчеданных месторождениях Южного Урала (Ишкининском, Ивановском и Дергамышском). Максимальные размеры зон тальк-карбонатных пород и карбонатизированных серпентинитов установлены на Ишкининском месторождении и составляют: ширина – 10–100 м, протяженность – до 800 м, мощность – 5–20 м [Зайков, Юминов, 2007]. Главные минералы тальк-карбонатных пород – тальк, магнезит, доломит, кальцит; второстепенные – антигорит, лизардит, анкерит, сидерит; аксессуарные – магнетит, хромит, пирит, пирротин, пентландит, никелин. Метасоматиты расчленены кальцит-хлоритовыми прожилками мощностью 1–2 см. Изучение флюидных включений в кальците из прожилков Ишкининского месторождения показало, что отложение минералов происходило из растворов слабой солености (1.2–4.5 мас. %) в интервале температур 120–160 °С [Юминов, Симонов, 2003]. Характерно присутствие жидкой углекислоты во включениях, по температурам гомогенизации которых давление во включениях оценивается в 300 бар. На основе геологических наблюдений и данных химических анализов предполагается, что формирование тальк-карбонатных метасоматитов происходило в результате воздействия гидротермальных растворов, обогащенных кремнием, на серпентиниты, а расчеты баланса масс показали, что при этом происходит вынос Mg, Ni, Co и привнос кремния [Артемьев, Зайков, 2008].

Базовая мультисистема для физико-химического моделирования по программе «Селектор» [Кагров et al., 1997] с набором термодинамических констант была сформирована и отлажена нами ранее [Третьяков и др., 2007; Третьяков, Мелекесцева, 2008]. С учетом данных по флюидным включениям мы приняли в расчетах температуру 150 °С и давление 300 бар. В качестве исходного был взят химический состав серпентинита после прохождения 1 литра нагретой морской воды по неизменному гипербазиту [Велинский и др., 2004; Третьяков, Мелекесцева, 2008] (табл. строка 1). Морская вода нагревалась до 150 °С, из нее выпадал ангидрит ($1.71 \cdot 10^{-3}$ моля). Далее полученный раствор при тех же РТ-параметрах насыщался углекислотой. Были выполнены три варианта расчетов по методу ступенчатого реактора [Гричук, 2000]: 1) морская вода взаимодействует с серпентинитом; 2) к ней добавляется 0.05 молей CO₂; 3) добавляется 0.4 моля углекислоты (рис.). Полученные твердые фазы на каждом этапе расчета реагировали с новыми порциями модельного раствора (1 л). Всего выполнено десять этапов расчета вплоть до того момента, когда начинал существенно меняться состав системы в окислительную сторону. В геологическом понимании это соответствует процессу «промывки» серпентинитов порциями раствора, обогащенного углекислотой, просачивающегося по поровому пространству породы и взаимодействующего с твердыми фазами.

Первый вариант. Расчеты в системе с морской водой без добавок показали, что минеральный состав полученного агрегата твердых фаз соответствует серпентиниту на всех этапах последовательного реактора (рис. а). Порода состоит из хризотила (82.44–76.6 мас. %, здесь и далее в скобках приведен интервал колебаний процентных содержаний минерала от первого к десятому этапу расчета), магнетита

Т а б л и ц а

**Исходный состав серпентинита и баланс масс при поэтапном прохождении через него
10 л раствора модельной морской воды (г/ат)**

	Ca	C	Cr	Co	Ni	Cu	S
1	0	0	0.00216	$6.7861 \cdot 10^{-5}$	0.001363	$2.51786 \cdot 10^{-5}$	0.02746
2	0	0	$-8.78 \cdot 10^{-9}$	$-3.6037 \cdot 10^{-6}$	$-5.01 \cdot 10^{-7}$	$-1.2605 \cdot 10^{-11}$	0.058158
3	0.011857	0.011857	$-8.78 \cdot 10^{-9}$	$-6.7861 \cdot 10^{-5}$	$-6.2 \cdot 10^{-6}$	$-1.58905 \cdot 10^{-10}$	0.021667
4	0.019792	0.034897	$-8.79 \cdot 10^{-9}$	$-6.7861 \cdot 10^{-5}$	$-6.41 \cdot 10^{-6}$	$-5.8379 \cdot 10^{-10}$	0.01797

	Al	K	Fe	Mg	Si	H	O
1	0.011152	0	0.048411	0.467365	0.293718	0.646586	1.399133
2	$-4.01 \cdot 10^{-7}$	0	$-5.97 \cdot 10^{-6}$	0.057717	$-2 \cdot 10^{-8}$	0.115399	0.115328
3	$-3.99 \cdot 10^{-7}$	0	-0.00018	-0.050579	-0.001752	-0.056016	-0.020306
4	-0.005425	0.003109	-0.000174	-0.274586	-0.017241	-0.509074	-0.408333

Примечание. 1 – состав серпентинита после прохождения 1 л нагретой морской воды по неизменному гипербазиту [Велинский и др., 2004]; 2 – баланс масс при поэтапном (по 1 л) десятикратном прохождении нагретой морской воды по исходному серпентиниту, знак минус означает, что элемент выносится; 3 – то же с добавкой 0.05 молей CO_2 на каждом этапе; 4 – то же с добавкой 0.4 моля CO_2 .

(4.5–0.78), пирита (4.73–9.69), брусита (4.35–9.15), хлорита (3.2–3.06), миллерита (0.26–0.24), хромита (0.5–0.47), джайпурита (0.01–0.01), халькопирита (0.01–0.01). Приведенный химический (табл., строка 2) и минеральный состав показывают, что состав серпентинита для данного варианта расчетов изменяется незначительно.

Второй вариант. В случае добавления 0.05 молей CO_2 к морской воде минеральная ассоциация более разнообразна (рис. б). Главными минералами по-прежнему остаются хризотил (81.31–80.92), хлорит (3.25–7.44), пирит (4.7–6.23), в аксессуарных количествах через все этапы прослеживаются хромит, халькопирит, на определенных ступенях исчезают миллерит, магнетит, джайпурит. Примечательно, что в качестве самостоятельных фаз появляются карбонаты: магнезит (до 4.09 мас. %), сидерит (до 5.5), кальцит (до 3.64).

Третий вариант. Несколько иная картина наблюдается в случае высоких содержаний углекислоты в растворе (рис. в). Этих количеств CO_2 уже достаточно, чтобы по серпентинитам возникли тальк-карбонатные метасоматиты. При этом сквозными минералами, как и в предыдущих случаях остаются хлорит (2.85–4.25), хромит (0.51–0.64), пирит (4.66–5.86), халькопирит (0.01–0.01), уже на ранних этапах взаимодействия появляются карбонаты, максимальные количества которых достигают: магнезита – 3.1, кальцита – 7.03, сидерита – 9.09 мас. %. Исчезают хризотил (вместо него появляется тальк – до 72.3 мас. %), брусит, миллерит, джайпурит, магнетит. В примесных количествах появляется иллит за счет привноса калия, монтмориллонит, селадонит, кварц, ангидрит.

Физико-химическое моделирование позволило нам оценить поведение элементов при взаимодействии измененной морской воды и серпентинитов. В случае раствора, обогащенного CO_2 (табл., строки 3, 4), из породы интенсивно извлекаются Mg, H и O, в меньших количествах – Si, Al, Ni и Co. В метасоматиты из раствора переходят

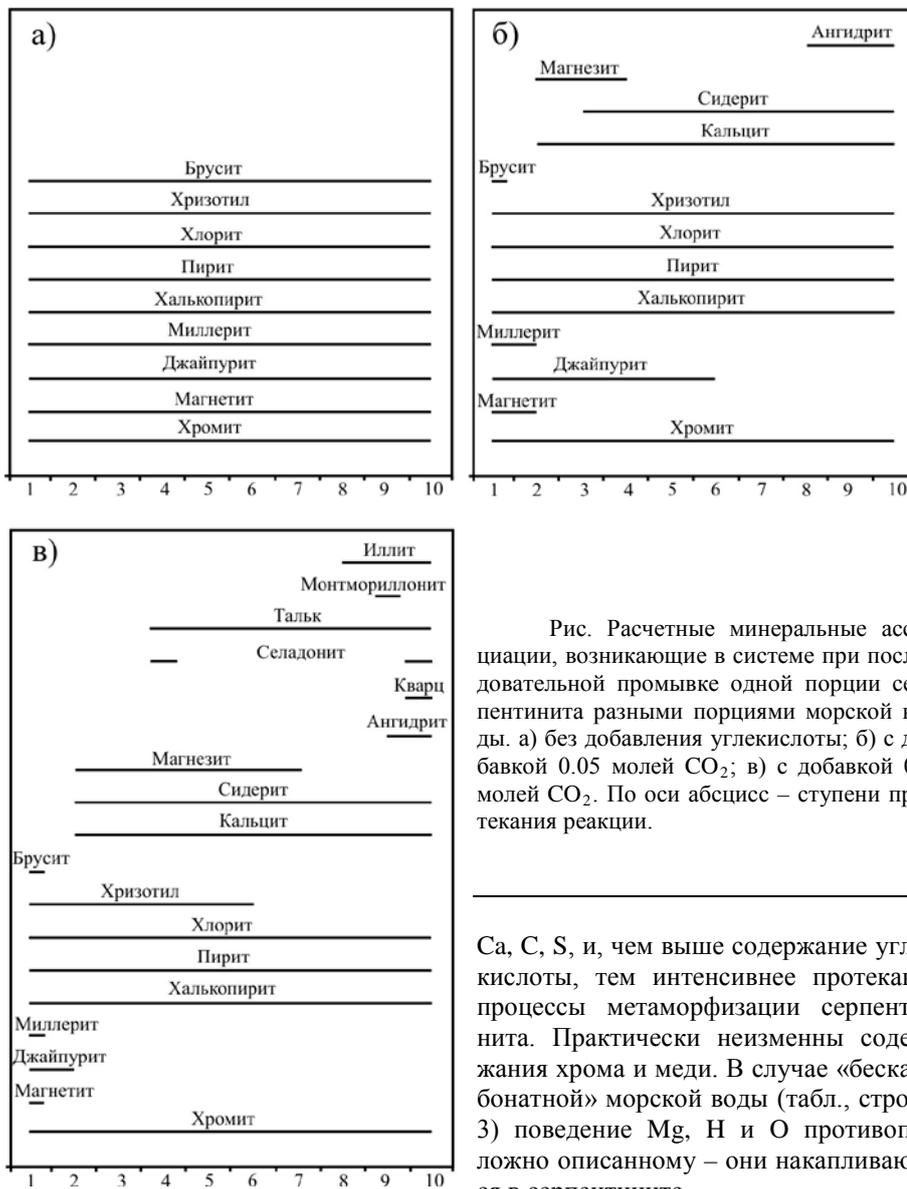


Рис. Расчетные минеральные ассоциации, возникающие в системе при последовательной промывке одной порции серпентинита разными порциями морской воды. а) без добавления углекислоты; б) с добавкой 0.05 молей CO_2 ; в) с добавкой 0.4 молей CO_2 . По оси абсцисс – ступени протекания реакции.

Ca, C, S, и, чем выше содержание углекислоты, тем интенсивнее протекают процессы метаморфизации серпентинита. Практически неизменны содержания хрома и меди. В случае «бескарбонатной» морской воды (табл., строка 3) поведение Mg, H и O противоположно описанному – они накапливаются в серпентините.

На основе химического состава серпентинитов и тальк-карбонатных пород Д. А. Артемьевым и В. В. Зайковым [2008] сделаны оценки привноса-выноса химических элементов. В частности, авторы сделали вывод о привносе кремния гидротермальными растворами при формировании тальк-карбонатных пород за счет повышенных содержаний SiO_2 в тальк-карбонатных метасоматитах по сравнению с серпентинитами.

Наши расчеты показали, что их образование возможно и без привноса SiO_2 в результате воздействия растворов, обогащенных углекислотой, по известной реакции:



хризотил

талек

магнезит

Наличие жидкой углекислоты во включениях однозначно свидетельствует о том, что флюиды, приведшие к формированию талек-карбонатных метасоматитов, были обогащены ею.

Выводы. Таким образом, физико-химическое моделирование взаимодействия серпентинитов и модифицированной морской воды показало, что если раствор обогащен двуокисью углерода, то в результате формируются талек-карбонатные метасоматиты, при этом также, как и при процессе серпентинизации, происходит вынос большинства рудных компонентов. Оценки привноса-выноса элементов, выполненные для талек-карбонатных метасоматитов из месторождений Южного Урала [Артемьев, Зайков, 2008] за исключением кремния, совпадают с их поведением в рассчитанных нами физико-химических моделях.

Авторы благодарны В. В. Зайкову за обсуждение результатов исследований. Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-996.2008.5) и интеграционного проекта УрО-СО РАН.

Литература

Артемьев Д. А., Зайков В. В. Минералого-геохимические особенности талек-карбонатных метасоматитов Ивановского кобальт-медноколчеданного месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2008. Рудоносные комплексы и рудные фации. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 181–187.

Велинский В. В., Третьяков Г. А., Симонов В. А. Серпентинизация ультрабазитов и гидротермальные рудообразующие системы в срединно-океанических хребтах (физико-химическое моделирование) // Геология рудных месторождений, 2004. Т. 46. № 4. С. 332–345.

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

Зайков В. В., Юминов А. М. Геологическая позиция и состав талек-карбонатных метасоматитов на Ишкининском кобальт-медноколчеданном месторождении (Южный Урал) // Уральский минералогический сборник № 14. Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. С. 65–81.

Третьяков Г. А., Масленников В. В., Пальянова Г. А. Минералогическая зональность и отложение акцессорных минералов в стенках труб «черных курильщиков» по результатам физико-химического моделирования // Металлогения древних и современных океанов–2007. Рудоносные комплексы и рудные фации. Т. 1. Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. С. 118–122.

Третьяков Г. А., Мелекесцева И. Ю. Серпентинизация ультрамафитов и источник металлов для кобальт-медноколчеданных месторождений // Металлогения древних и современных океанов–2008. Рудоносные комплексы и рудные фации. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 26–30.

Юминов А. М., Симонов В. А. Термобарогеохимические исследования флюидных включений в кальците карбонатных жил Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения // Металлогения древних и современных океанов–2003. Формирование и освоение месторождений в островодужных системах. Миасс: ИМин УрО РАН, 2003. С. 128–132.

Alt J. C., Shanks W. C. Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: Sulfur geochemistry and reaction modeling // *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 2003. Vol. 67. №. 4. P. 641–653.

Palandri J. L., Reed M. H. Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation // *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 2004. Vol. 68. №. 5. P. 1115–1133.

Д. А. Артемьев, Н. Н. Анкушева
Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс
artemyev@ilmeny.ac.ru

Типы и условия образования офикальцитов из рудоносных систем Главного Уральского разлома

На южном фланге зоны Главного Уральского разлома локализовано несколько кобальт-медноколчеданных месторождений и рудопроявлений, приуроченных к ультрамафитам. Наиболее крупными объектами этого типа являются Ишкининское, Ивановское и Дергамышское месторождения [Зайков, Мелекесцева, 2005]. Они перекрываются олистостромами нижне-среднедевонского возраста, характеризующимися сложным тектоно-гравитационным генезисом и содержащими небольшие тела серпентинитов и офикальцитов. Офикальциты являются закономерными элементами офиолитовых разрезов сутурных зон мира, где они часто залегают в кровле серпентинитовых массивов. Они представляют собой серпентинит-карбонатные брекчии, сложенные угловатыми обломками серпентинитов, карбонатов, размером до 5 см, сцементированными карбонатным матриксом и разбитыми сетью карбонатных жил и прожилков [Книппер и др., 1978].

Целью работы стало установление условий образования различных типов офикальцитов, известных на рудных полях колчеданных месторождений Главного Уральского разлома, по данным газово-жидких флюидных включений в кальците из цемента брекчий.

На Дергамышском рудном поле блоки офикальцитов размером до 15 м известны возле с. Байгускарово, где слагают разрез, представленный чередующимися пластинами базальтов, кремней и серпентинитов, а также вскрыты скважиной недалеко от дер. Казанка, где чередуются с пластинами серпентинитов, базальтов, ксенолавокластитов и полимиктовых песчаников.

На Ишкининском рудном поле офикальциты сосредоточены вблизи границы вулканомиктовой и кремнистой пачек олистостромы, где представлены несколькими блоками поперечником 2–4 м, часть которых располагается в кремнистом субстрате, часть – среди вулканомиктовых брекчий. Офикальциты сложены угловатыми (реже округлыми) обломками апогарцбургитовых и аподунитовых серпентинитов, апосерпентинитовых тальк-карбонатных пород, карбонатов, переотложенных офикальцитов и др., сцементированы гематит-кальцитовым и гематит-кварц-кальцитовым матриксом, содержащим незначительное количество арагонита, магнезита и сидерита. Отличительной особенностью офикальцитов является наличие в некоторых из них значительных скоплений новообразованных гранатов, размером до 0.3 мм, представленных спессартином и гидрогроссуляром.