

Металлоносность (Au, Sb, Te, As и Bi) хлоридных окисленных гетерофазных флюидов при 700°C и давлении 109–124 МПа

А. А. Боровиков, Т. А. Бульбак, А. С. Борисенко, С. В. Палесский
Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск
borovik@uiggm.nsc.ru, taras@uiggm.nsc.ru

Ключевые слова: пегматитовых, карбонатитовых, металлоносность

Ссылка: Боровиков, А. А., Т. А. Бульбак, А. С. Борисенко, С. В. Палесский (2011) Металлоносность (Au, Sb, Te, As и Bi) хлоридных окисленных гетерофазных флюидов при 700°C и давлении 109–124 МПа, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6015, doi:10.2205/2011NZ000145.

Введение

Гетерофазное состояние рудообразующих флюидов установлено для многих гидротермальных месторождений, связанных с развитием рудо-магматических систем различного геохимического профиля – Cu-Mo-Au порфировых, некоторых типах Cu-Ni-Pt (Бушвелд), Au-скарновых (Au-Cu-Te тип), пегматитовых (Ермаковское Ве-месторождение) и карбонатитовых (Мушугай-Худук, Крестовое и др.) месторождениях [Андреева, 2000; Борисенко и др., 2006; Наумов и др., 1995; Reif et al., 2004; Zhitova et al., 2004 и многие др.]. Наиболее ярко процессы гетерогенизации рудообразующих флюидов проявлены на, это выражается в фазовом составе флюидных включений в минералах руд (рис. 1). Для Cu-Mo(Au) порфировых месторождений свойственно окисленное состояние рудообразующих флюидов соответствующее сульфат-сульфидному равновесию. Изучение содержания рудных элементов в сингенетичных газовых и водно-солевых включениях в минералах руд выявляет контрастное распределение металлов между газовой и водно-солевой фазами гетерофазного рудообразующего флюида при образовании Cu-Mo(Au) порфировых месторождений [Борисенко и др., 2006]. Определение физико-химических условий, при которых реализуется контрастное распределение рудных металлов между фазами гетерогенного флюида, имеет большое значения для понимания причин формирования ассоциированного магматогенного и эпитептермального оруденения, относящихся к одному геохимическому профилю и близких по времени образования. Эксперименты по синтезу включений при P-T условиях отделения гетерофазного окисленного флюида от магматического расплава позволяют выявить основные тенденции поведения рудообразующих элементов (As, Sb, Te, Au и Bi) в гидротермальном флюиде.

Методика и процедура опытов

Для исследования поведения As, Sb, Te, Au и Bi в гетерофазном хлоридном флюиде были проведены эксперименты по синтезу флюидных включений в кварце при различном давлении при температуре 700°C с использованием автоклавной методики [Балицкий, 2008; Котельникова, 2008].

Исходный материал затравок был представлен бесцветными призматическими пластинами с квадратным сечением синтетического кварца длиной 35–40 мм и массой 2.2–3.4 г. Оптическими наблюдениями подтверждено отсутствие включений в кварце. Модельный водный раствор для заправки Au-ампул был подкислен HCl и содержал NaCl 20 мас.%, Rb – 440 ppm, Cs – 430 ppm, Ba – 560 ppm, Te – 150 ppm, As – 100 ppm, Sb – 70 ppm, Bi – 1000 ppm. Rb, Ba и Cs были введены в раствор в качестве вероятных внутренних стандартов для оценки концентрации As, Sb, Bi и Au по данным LA-ICP-MS при невозможности определения во включениях содержания Na. Для приготовления раствора использовались химические реактивы марки “ОСЧ” H₂TeO₄·2H₂O, Bi(ClO₄)₃, и заранее приготовленные растворы Sb и As в HCl. Золото в раствор поставляла золотая ампула, в которой проводился эксперимент. Для создания избытка кремнезема, необходимого для роста кварца в ходе опыта, применена смесь особо чистых аморфной безводной кремниевой кислоты (SiO₂) и девятиводного метасиликата Na в соотношении по массе 1:2. В качестве буфера по окислительно-восстановительному потенциалу использована смесь гематита и магнетита (1:1) фракции 0.50–0.25 мм.

БОРОВИКОВ И ДР.: ХЛОРИДНЫЕ ОКИСЛЕННЫЕ ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ФЛЮИДЫ

В предварительно отожженную Au-ампулу ($\varnothing 14 \times 50 \times 0.5$ мм) последовательно загружались кварцевая затравка, окись кремния, метасиликат натрия. Буферная смесь вводилась прямо в золотую ампулу. Это с одной стороны способствовало увеличению времени действия буфера, с другой приводило к присутствию Fe во флюиде, что приближало его состав к природным рудообразующим флюидам порфировых рудообразующих систем. Объем раствора, заливаемого затем в ампулу, определялся из свободного объема контейнера и коэффициента заполнения чистой водой, обеспечивающего необходимое давление. Все ампулы заваривались электросваркой при охлаждении жидким азотом на воздухе. Герметичность ампул контролировалась по постоянству веса до и после опыта.

Опыты реализованы в автоклавах, изготовленных из жаропрочного сплава на никелевой основе объемом от 10 до 20 см³. Дистиллированную воду использовали как среду, передающую давление на золотые ампулы. Нагревание автоклава осуществлялось в вертикальной печи сопротивления, ток в которой регулировался с помощью высокоточных регуляторов температуры ПИТ-3Б. Температуру опыта измеряли армированными капилляром хромель-алюмелевыми термодарами, введенными в каналы придонный снизу и в затворе внутри автоклава сверху. Точность измерения температуры $\pm 2^\circ\text{C}$; точность поддержания температуры с помощью терморегулятора в процессе опыта составляла $\pm 6^\circ\text{C}$. В течение 5 суток при температуре 700°C в интервале давления от 100 до 130 МПа в окисленной щелочной среде был проведен синтез флюидных и расплавных включений в кварце, кристаллизация которого осуществлялась в гетерофазной среде (раствор-газовая фаза, силикатный расплав-раствор-газовая фаза). Температурный градиент по длине кварцевой затравки составлял $1.71^\circ\text{C}/\text{см}$ при температуре 700°C . Показатель pH среды находился в щелочной области, о чем свидетельствовало присутствие эгирина в качестве одной из новообразованных фаз. Выход опыта в режим происходил за 4 часа 15 мин, а охлаждение до комнатной температуры вместе с печью за 12 часов. В результате проведения опытов были синтезированы двухфазные существенно газовые, трехфазные с галитом флюидные включения и расплавные включения, отвечающие по составу сверхкритической, газовой и водно-солевой флюидным фазам, а также силикатной расплавной фазе гидротермально-магматической системы (рис. 1).

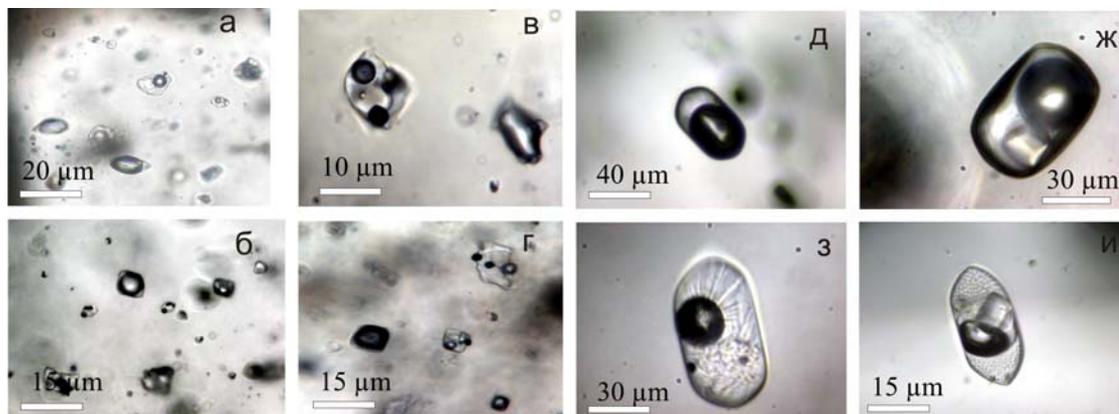


Рис. 1. Примеры захвата сосуществующих газообразной и высококонцентрированной фаз во флюидные включения кварцем Си-Мо-порфировых месторождений Жирекен (а, б) и Кальмакыр (в, г) и включения полученные в ходе экспериментов – двухфазное существенно газовое (д), трехфазное с галитом (ж), расплавное частично раскристаллизованное (з) включения и включение комбинированного захвата (и)

Исследование синтетических включений

В синтезированных флюидных двух- и трехфазных включениях методом термо- и криометрии определялась концентрации раствора по температуре плавления льда и температуре растворения кристаллика NaCl (табл. 1). Трехфазные включения, захваченные кварцем в ходе опытов с низкими коэффициентами заполнения автоклава декрепитировали при частичном растворении кристаллика NaCl. Для таких включений, которые характеризовались наибольшими концентрациями растворов, были выполнены волюметрические измерения отдельных фаз. Эти измерения позволили вычислить объемы растворов и кристалликов NaCl и используя значения концентрации насыщенного раствора NaCl при 20°C , а также плотности

БОРОВИКОВ И ДР.: ХЛОРИДНЫЕ ОКИСЛЕННЫЕ ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ФЛЮИДЫ

NaCl рассчитывать содержание NaCl в таких включениях. Полученные результаты показали, на наш взгляд, приемлемое совпадение результатов таких расчетов концентрации с оценкой концентраций NaCl во включениях полученных методами термометрии и экстраполяции по данным Сурираяна и Кеннеди, хотя и имеют больший разброс значений (таб. 1).

Давление среды в ходе экспериментов оценивалось по результатам определения концентрации NaCl в газовой и водно-солевой фазах, существовавших в автоклаве в момент захвата включения, и данным Сурираяна и Кеннеди для системы H₂O-NaCl при высоких давлениях и температурах [Sourirajan, Kennedy, 1962]. Согласно определениям концентрации растворов газовых и водно-солевых включений интервал температур их захвата мог составлять 700–690°C, а давление при экспериментах было близко к величинам 109, 113, 117 и 123.5 МПа (рис. 2, табл. 1).

Таблица 1. Результаты определения концентрации NaCl в синтетических флюидных включениях, захваченных при 700–690°C и давлении 109–124 МПа.

Давление захвата (МПа)	Температура плавления (С°)		Концентрация по данным термо- криометрии (вес. %)		Концентрация трехфазных включений (вес.%)	
	Лед	NaCl в	2-х фазные	3-х фазные	Экстраполяция	Волюметрии
109	-4.0 - -2,9	Нет данных*	6.4 – 4.7	Нет данных	53.5-48.5	56.1-49
113	-6.4 - -4.8	Нет данных*	9.2 – 6.4	Нет данных	49-43	53.0-37.0
117	-7.5 – -5.2	335-385	10.5-7.8	45,1 - 41	46 – 41.7	46.5-36.6
124	-	+4.3 - +3.9**	-	26,3	-	-

Примечания: *- частичное растворение NaCl и дикрепитация включений при 550-600°C

** - газовые включения представляющие сверхкритический флюид

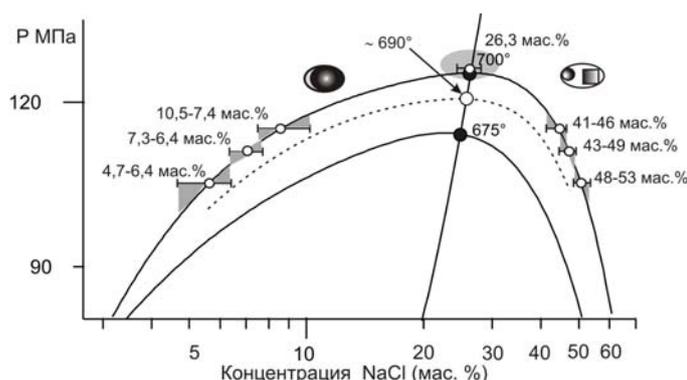


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния системы NaCl-H₂O при 700°C (по данным Сурираяна и Кеннеди [Sourirajan, Kennedy, 1962]) с результатами (усредненные значения) определения концентраций растворов двухфазных газовых и трехфазных включений, вынесенных на изотерму 700 °C.

Флюидные включения без видимых признаков комбинированного захвата были использованы для определения содержания As, Sb, Te, Au и Bi во флюидных фазах, возникающих в ходе опытов. Для этого применялся метод LA-ICP-MS анализа индивидуальных включений (масспектрометр FINIGAN MAT с лазерной приставкой NAWЕ 213). В качестве стандарта использовалось стекло NIST-612. При анализе флюидных и расплавных включений в качестве внутреннего стандарта использовался Na. Для расчета концентрации рудных элементов во флюидных включениях использовались значения концентрации Na, определенные методом экстраполяции и термометрии. Содержание Na в расплавных включениях определялось методом микрозондового рентгеноспектрального анализа (САМЕКА).

Данные эксперимента показывают, что при 700°C распределение As, Sb, Te, Au и Bi в газовой и водно-солевой фазах флюидно-магматической системы находится в зависимости от величины давления (рис. 3). Так, в сверхкритическом флюиде, существовавшим при давлении 124 МПа и равновесном с силикатным расплавом, концентрация As достигает в среднем 180 ppm, Sb – 2250 ppm, Au – 66 ppm, Te – 1,4 ppm, Bi – 340 ppm. При падении давления ниже критического (117 МПа) газовая фаза содержала в среднем As – 45 ppm, Sb – 5,5 ppm, Te – 1.9 ppm, Au – 0.2 ppm и Bi – 6 ppm, а водно-солевая фаза содержала As – 440 ppm, Sb – 690 ppm, Au

БОРОВИКОВ И ДР.: ХЛОРИДНЫЕ ОКИСЛЕННЫЕ ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ФЛЮИДЫ

– 640 ppm, Te – 2,7 ppm, Bi – 70 ppm. Дальнейшее понижение давления до 110 МПа приводит к обогащению газовой фазы рудными элементами, их содержание увеличивается более чем на 2 порядка, в водно-солевой фазе, напротив, при понижении давления концентрации рудных элементов уменьшаются почти на порядок: As – 90 ppm, Sb – 53 ppm и Au – 22 ppm. Уменьшение концентраций Te и Bi как в газовой, так и водно-солевой фазах при повышении давления в наших экспериментах обусловлено, вероятно, реакцией этих металлов с веществом золотой ампулы. Силикатный расплав, возникавший в ходе эксперимента по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, содержал SiO₂ – 73.2-67.6, FeO – 16.2-4, NaO – 6.1-0.5, Cl 1.1 – 0.4 мас.%. Концентрация рудных элементов в силикатном расплаве при повышении давления не испытывает радикальных изменений.

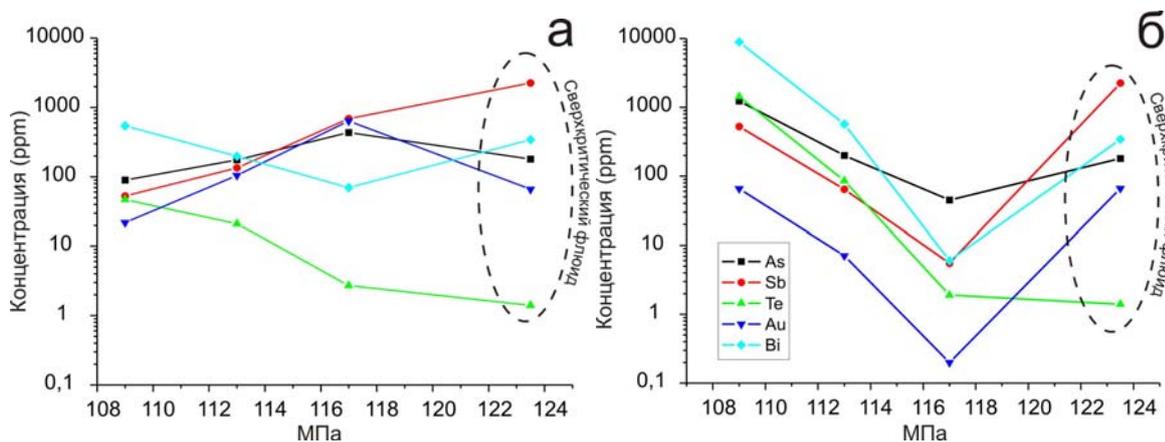


Рис. 3. Средние значения концентрации As, Sb, Te, Au и Bi в водно-солевом (а) и газообразном флюиде (б) при 700°C и давлении 118-108 МПа. Пунктирной линией обведены точки содержаний для сверхкритического флюида.

Выводы из полученных результатов:

- 1) Сверхкритический окисленный хлоридно-водный флюид, сосуществующий с силикатным расплавом, является эффективным экстрактором As, Sb, Te, Au и Bi.
- 2) Водно-солевая хлоридная фаза окисленного гетерофазного флюида обладает наиболее высокими концентрациями рудообразующих элементов As, Sb, Te, Au и Bi при P-T условиях близких к критическим.
- 3) Понижение давления приводит к образованию высокометаллоносных газообразных флюидов благодаря происходящему радикальному перераспределению As, Sb, Te, Au и Bi между водно-солевой и газовой фазами.

Заключение

Эксперименты подтверждают высокую металлоносность окисленных флюидов и важную роль процесса гетерогенизации в определении геохимической специализации его отдельных фаз. Раздельная миграция в сторону земной поверхности водно-солевой и газовой флюидных фаз, может объяснять пространственную ассоциацию Cu-Mo порфирирового оруденения, формирующегося при участии высококонцентрированных хлоридных флюидов, и эпитептермальных Au руд, образование которых происходит из низкоконцентрированных хлоридных растворов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 08-05-00915 и 10-05-00730)

Литература

Андреева, И. А. (2000) *Силикатные, силикатно-солевые и солевые магмы щелочного карбонатитсодержащего комплекса Мушугай-Худук, Южная Монголия (данные изучения расплавных включений)*, Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук. М., ИГЕМ, 27 с.

Борисенко, А. С., А. А. Боровиков, Л. М. Житова, Г. Г. Павлова (2006) Состав магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлоносности, *Геол. и геофиз.*, Т. 47, № 12, сс. 1308-1325.

БОРОВИКОВ И ДР.: ХЛОРИДНЫЕ ОКИСЛЕННЫЕ ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ФЛЮИДЫ

Reif, F. G., L. V. Damdinova, Y. M. Ishkov, N. S. Karmanov (2004) Diverse specialization of ore-forming fluid flow simultaneously produced by a single granite intrusion. The Yermakov Fe-Be deposit, Transbaikalia, Russia, *Metallogeny of the Pacific Northwest: tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins: Proc. Interim IAGOD Conf.* Vladivostok, Dalnauka, pp. 314-317.

Zhitova, L. V., I. F. Rakhmenkulova, A. S. Borisenko et al. (2004) The factors of precious metal concentrations in sulfide ores of the Chineisky Massif (Transbaikalia Region, Russia), *Abstracts of Geoscience Africa, University of the Witwatersrand. Johannesburg, South Africa, Vol. 2*, pp. 740-741.