

ГАЗОВЫЙ СОСТАВ ФЛЮИДА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ РОДИНГИТОВ

В.В. Мурзин, С.Н. Шанина

Несмотря на широкое развитие родингитов в ультраосновных породах во многих регионах мира, данные о газовом составе сформировавших их флюидов практически отсутствуют. Является признанным, что минеральные парагенезисы родингитов, включающие относительно высокотемпературные (более 400 °С) силикаты кальция, а также более низкотемпературные (200-400 °С) гидросиликаты кальция, а иногда и натрия, отлагаются из существенно водного раствора, характеризующегося низкой мольной долей углекислоты ($X_{\text{CO}_2} < 0,07$) [Плюснина и др., 1993]. Можно также полагать, что ассоциация родингитов с основными и ультраосновными породами, а также часто устанавливаемая генетическая связь их с процессами серпентинизации, должны определить наследование родингитизирующим флюидом восстановительного характера газовых компонентов, присущего указанным породам [Агафонов и др., 1976; Никольский, 1987, и др.].

Ранее методом газовой хроматографии нами был изучен газовый состав минералообразующей среды, заключенной в газовой-жидких включениях в минералах, при 3-стадийном формировании родингитов (хлограпитов) Карабашского массива альпинотипных гипербазитов на Южном Урале, несущих золотое оруденение с медистым золотом в месторождении Золотая Гора [Мурзин, Шанина, 2005]. Это исследование подтвердило, что ранние родингиты хлорит-гранат-пироксенового состава 1 стадии сформированы при весьма низких значениях $X_{\text{CO}_2} = 0,001-0,003$, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными о верхнем пределе устойчивости родингитов при $X_{\text{CO}_2} = 0,007 \pm 0,001$ [Плюснина и др., 1993]. В то же время, имеется тенденция повышения X_{CO_2} во флюиде по мере развития метасоматического процесса и формирования поздних родингитов существенно диопсидового состава 2-й стадии до $X_{\text{CO}_2} = 0,005-0,019$ и особенно, наи-

более поздних (наложенных) кальцитовых прожилков 3-й стадии ($X_{\text{CO}_2} = 0,039$). Подтверждается и весьма существенное присутствие в составе родингитизирующего флюида восстановленных газов – водорода ($X_{\text{H}_2} = 0,012-0,048$), который является наиболее значимым компонентом после воды, а также окиси углерода ($X_{\text{CO}} = 0,002-0,007$), метана ($X_{\text{CH}_4} = 0,001-0,005$), тяжелых углеводородов ($X_{\Sigma \text{C}_n\text{H}_m} = 0,001-0,004$).

В настоящем исследовании изучен газовый состав флюидных включений в минералах из золотоносных родингитов других проявлений – Мелентьевского на Южном Урале и Агардагского в Южной Туве, а также из классических аподайковых не золотоносных родингитов Баженовского месторождения асбеста на Среднем Урале.

В Мелентьевском проявлении породы магнетит-пироксен-хлоритового состава с вкрапленностью медистого золота выполняют серию тонких (до 2-3 см) трещин в серпентинитах. Прожилки родингитов имеют зональное строение: в центральной их части развиты крупнозернистые пироксен, хлорит и магнетит, сменяющиеся к краям тонко-, мелкозернистыми почти моноклоритовыми породами, часто расчлененными тонкими прожилками (до 1 мм) хлорита средней крупности. В Агардагском проявлении тела родингитов небольшой мощности (0,4-0,8 м) сложены преимущественно клинопироксеном (диопсид-геденберgit). Они разбиты сетью тонких альбитовых и амфибол-альбитовых прожилков, к которым приурочена золотая минерализация. В экзоконтактах тел родингитов в зоне мощностью 0,1-0,5 м вмещающие антигоритовые серпентиниты превращены в нефритоид – породу сложенную натрийсодержащим актинолитом. В Баженовском месторождении изучены ранние родингиты существенно диопсидового и гранатового состава, поздние гранат-диопсид-везувиановые, а также наложенные гидросиликатные с пренитом, датолитом. При образовании наложенных родингитов, минералы более ранних родингитов неустойчивы. Все газохроматографические анализы выполнены в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН С.Н. Шаниной. Методики пробоподготовки и анализа приведены в [Мурзин, Шанина, 2005].

Газово-жидкие включения присутствуют во всех минералах родингитов. Они, как правило, очень мелки (менее 5 мкм) и лишь изредка, преимущественно в диопсиде, их размер достигает 50 мкм. Зафиксированы как первичные, так и вторичные включения. Первичные вклю-

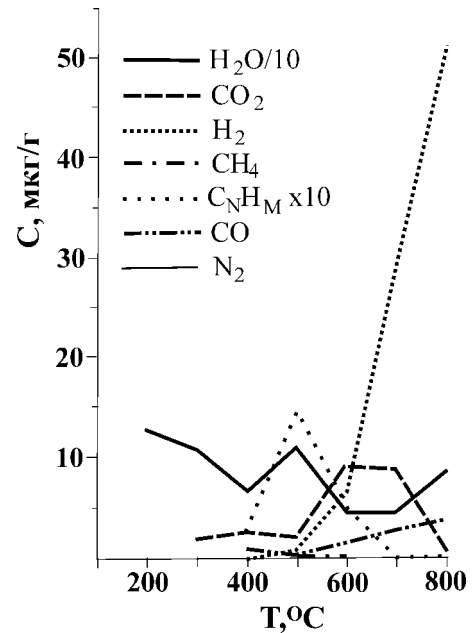


Рис. 1. Газовыделение из пробы везувиана (50Бж) из родингита Баженовского месторождения при ступенчатом нагреве.

чения обычно плоские, округлые или же имеет трубчатую форму. По фазовому составу они двухфазные водно-газовые с объемом газового пузырька 15-30 %. Вторичные включения овальные или угловатые размером менее 5 мкм, водные, однофазные. Они приурочены к микротрещинам в гранате или трещинам спайности в диопсиде.

Вскрытие (декрепитация) газово-жидких включений в изученных нами минералах и породах происходит в широком температурном диапазоне – от 100 до 800 °C и более. Выделение их основного компонента – воды, как правило, имеет три максимума (рис. 1). Первый низкотемпературный максимум связан с вторичными включениями, основная масса которых вскрывается при нагреве проб до 200-300 °C. Выше этих значений начинает возрастать газоотдача при декрепитации первичных включений с максимумом 400-500 °C, иногда до 600 °C. Третий максимум – выше 600 °C чаще всего связан с выделением гидроксильной воды и других компонентов при термическом разложении минералов. При высокой температуре, однако, могут вскрываться и первичные включения очень малых размеров, а также существенно газовые. Так, в везувиане Баженовского месторождения (см. рис. 1) высокотемпературная газоотдача связана с вскрытием водно-углекислотно-водородных включений с максимумом 600-700 °C и водно-водородных выше 800 °C.

Таблица 1

Содержание газов (в мкг/г), выделяющихся при термодесорбции проб минералов родингитов в диапазонах 20-300 и 300-600 °С.

№ Обр.	Минерал	T °С	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆ ⁺ C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	ΣC _m H _n
51Бж-2	Диопсид	300	0	2,01	0,39	0,85	232,4	0,039	0	0	0	0	0	0	0
		600	0	0,6	2,77	8,25	958,2	1,841	0,885	0,192	0,565	0,02	0,054	0,02	0
M226/76	Диопсид	300	0	3,89	0,97	1,49	778,7	0,257	0	0	0,096	0	0,044	0	0,14
		600	0	5,1	21,18	27,82	574,9	3,903	2,313	1,046	2,909	0,033	0,351	0,198	0
M583/80	Гранат	300	0	0	1,4	8,48	283,3	1,222	0	0	0,354	0	0,251	0,308	0,913
		600	0	2,36	8,15	19,7	673,5	20,07	2,722	1,03	4,297	0,029	0,528	0,43	0
M489/79	Гранат	300	0	0	0	0,55	213,7	0,22	0	0	0,018	0	0,037	0	0,055
		600	0,75	8,33	4,4	7,19	327,4	4,618	2,041	0,584	1,617	0,013	0,157	0,061	0
51Бж-1	Везувиан	300	0	0	0	0,76	180,3	0,027	0,005	0	0,01	0	0,026	0	0,041
		600	1,56	0,24	2,85	4,5	200,7	1,152	2,17	0,338	1,328	0,011	0,108	0,091	0
50Бж	Везувиан	300	0	0	0	1,89	228,6	0,016	0	0	0	0	0	0	0
		600	7,65	0	3,88	8,48	93	0,691	1,593	0,225	0,989	0,005	0,076	0,033	0
52Бж	Датолит	300	0	0	0	1,88	250,2	0,003	0,002	0	0	0	0	0	0,002
		600	0,22	0,56	5,3	12,23	202,1	0,788	2,468	0,446	1,617	0,019	0,128	0,061	0
53Бж	Пренит	300	0	0	0	1,46	320,5	0,008	0	0	0	0	0	0	0
		600	0,47	0	4,8	18,9	1245	0,835	1,656	0,323	0,967	0,04	0,088	0,058	0
414	Диопсид+ хлорит	300	0	0,78	2,9	6,63	743,6	0,027	0,859	0,022	0	0,147	0,005	0,335	0,35
		600	5,56	0,46	18,46	50,62	2232	6,591	25,19	8,55	2,738	11,034	0,142	1,56	0
386б	Пироксен +альбит	300	0	2,37	1,71	5,05	1323	0,024	0,011	0	0,402	0,003	0,182	0,251	0,849
		600	5,46	0,34	14,46	35,16	597,8	2,753	2,041	0,5	2,058	0,031	0,319	0,355	0

Примечание. Пробы из: Баженовского месторождения (51Бж – диопсидовый родингит с прожилково-гнездовым везувианом, M226/76 – диопсидовый родингит с прожилками волластонита, M583/80 – просуляровый родингит с гнездами везувиана, M489/79 – просуляровый родингит с хлорит-диопсидовыми прожилками, 50Бж – везувиан из центральной части дайки родингитов, 53Бж – пренит из прожилка в родингите); Мелентьевского проявления (414 – магнетит-хлорит-диопсидовый родингит) и Агардатского проявления (386б – альбит-клинопироксеновый родингит).

Мольные доли компонентов флюида и степень окисленности летучих при формировании родингитов (для интервала газовой выделенности 300-600 °С)

№ обр.	Порода, стадия	H ₂ O	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	Σ C _n H _m	СОЛ
Не золотоносные родингиты									
51Бж-2	Диопсид, I	0,991	0,003	0,002	0,000	0,002	0,000	0,001	0,47
M226/76	Диопсид, I	0,941	0,019	0,022	0,000	0,007	0,005	0,006	0,39
M583/80	Гранат, I	0,941	0,011	0,007	0,000	0,032	0,002	0,006	0,23
M489/79	Гранат, I	0,928	0,008	0,008	0,019	0,015	0,015	0,007	0,17
51Бж-1	Везувиан, II	0,904	0,008	0,008	0,063	0,006	0,001	0,010	0,10
50 Бж	Везувиан, II	0,546	0,020	0,015	0,405	0,005	0,000	0,009	0,05
52 Бж	Датолит, III	0,934	0,023	0,016	0,009	0,004	0,002	0,012	0,44
53 Бж	Пренит, III	0,986	0,006	0,002	0,003	0,001	0,000	0,001	0,48
Золотоносные родингиты									
414	Диопсид+хлорит, I	0,956	0,009	0,005	0,021	0,003	0,000	0,005	0,23
3866	Пироксен+альбит, I, II	0,883	0,021	0,014	0,073	0,005	0,000	0,004	0,19
1285	Хлорит+гранат+диопсид, I	0,981	0,003	0,002	0,012	0,001	0,000	0,001	0,16
1268	То же, I	0,977	0,003	0,002	0,015	0,001	0,000	0,001	0,14
1293-2	Диопсид, II	0,978	0,005	0,002	0,014	0,001	0,000	0,001	0,22
1281	То же, II	0,942	0,019	0,007	0,023	0,005	0,000	0,004	0,35
1301	Кальцит, III	0,935	0,039	0,004	0,015	0,002	0,002	0,002	0,86

Примечание. СОЛ – степень окисленности летучих CO₂/CO₂ + CO + H₂ + CH₄ [Симонов, 1993]. Пробы 1285 и далее – из месторождения Золотая Гора (1285 и 1268 – ранний родингит хлорит-гранат-пироксенового состава, 1293-2 и 1281 – поздний родингит диопсидовый, 1301 – прожилок кальцита в позднем родингите). Содержание газов в этих пробах см. в [Мурзин, Шанина, 2005]. Описание остальных проб см. в табл. 1.

Выделение воды и водорода выше 700 °С в везувиане может быть, впрочем, и следствием удаления их из структуры минерала, начавшегося ранее принятых для этого минерала значений 1000-1100 °С по [Иванова, 1974]. Руководствуясь этими соображениями, мы приняли, что исходный состав флюида при формировании родингитов лучше всего отражает температурный диапазон вскрытия 300-600 °С.

Результаты газохроматографического анализа проб родингитов приведены в табл. 1. Прежде всего, обращает на себя внимание, что, как и на месторождении Золотая Гора, газовой выделенности в температурном диапазоне менее 300 °С отражает состав остаточного (отработанного) флюида, представленного по-существу только водой. Концентрации других газовых компонентов, выделяющихся при этих температурах, по меньшей мере, на порядок ниже, чем при более высокотемпературных условиях. Это согласуется с зафиксированным нами водным однофазным составом вторичных включений. Лишь азот во вто-

ричных включениях иногда присутствует в большем количестве, чем в первичных. Обогащение азотом вторичных включений может быть связано с тем, что при гидратации минералов азот не входит в состав гидратированных минералов, а обогащает остаточный флюид [Кеpezинская, Томиленко, 1985].

Учитывая, что интенсивность газовой выделенности является функцией объема вскрывшихся включений, а количество включений сильно варьирует от минерала к минералу, то сопоставительный анализ газового состава флюида в различных пробах корректнее проводить по рассчитанным мольным содержаниям компонентов в газовой смеси (табл. 2).

Анализ соотношений газовых компонентов, выделившихся при ступенчатом нагреве проб как золотоносных, так и не золотоносных родингитов, вскрывает основные черты флюидного режима при их формировании – низкая доля во флюиде углекислоты (X_{CO₂} всегда менее 0,02) и азота (X_{N₂} обычно менее 0,005), по-

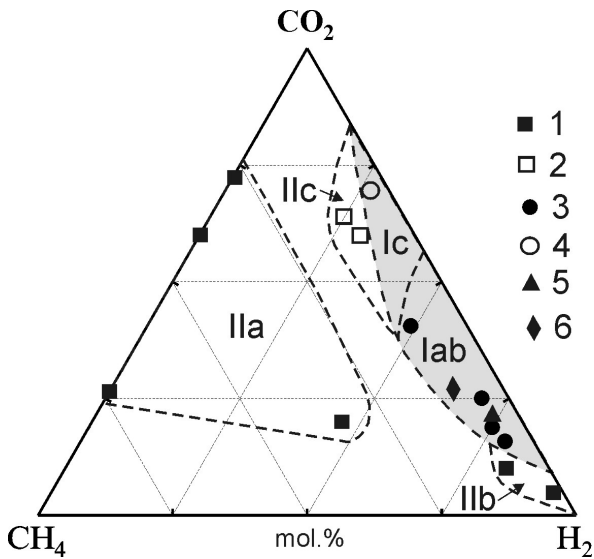


Рис.2. Соотношение газовых компонентов при формировании родингитов.

Поля: I – золотоносные родингиты (затушевано) и II – не золотоносные (a – ранние, b – поздние, c – наложенные).

1,2 – Баженовское месторождение (1 – ранние и поздние, 2 – наложенные); 3,4 – месторождение Золотая Гора (3 – ранние и поздние, 4 – наложенные); 5 – Мелентьевское проявление и 6 – Агардагское проявление.

вышенная роль, по сравнению с другими гидротермальными образованиями, восстановленных газов, особенно водорода и метана. В то же время, фиксируются и различия газового состава

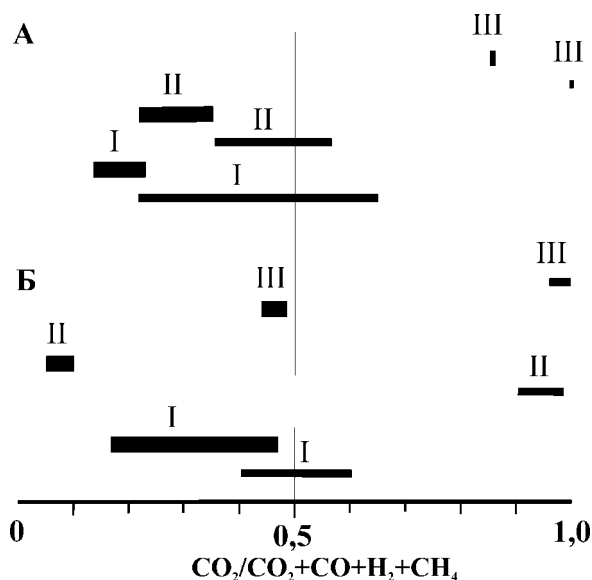


Рис.3. Вариации степени окисленности летучих при формировании золотоносных (А) и не золотоносных (Б) разностадийных родингитов (I – ранних, II – поздних и III – наложенных). Толстой линией обозначены вариации степени окисления летучих, выделившихся в интервале 300-600 °С, а тонкой – 20-300 °С.

ва продуктивного и непродуктивного родингитизирующего флюида. Эти различия проявлены в более высоком уровне содержания азота, метана и тяжелых углеводородов в непродуктивном флюиде (X_{N_2} до 0,015; $X_{CH_4} = 0,001-0,032$; $X_{yв} = 0,001-0,012$) по сравнению с продуктивным (X_{N_2} не более 0,002; X_{CH_4} и $X_{yв} = 0,001-0,005$), а также в соотношениях основных газов – CO_2 , H_2 и CH_4 .

На диаграмме $CH_4-CO_2-H_2$ (рис. 2) области золотоносных и не золотоносных родингитов не перекрываются. Точки, отвечающие золотоносному флюиду, локализованы в узком поле, характеризующемся наиболее низкими концентрациями метана и преобладанием водорода над остальными газами. Особенно сильно обособлены поля, отвечающие ранним родингитам. В большинстве газохроматографических анализов ранних родингитов Баженовского месторождения водород не зафиксирован, в то время как в анализах золотоносных родингитов (как ранних, так и поздних) этот газовый компонент обнаруживается всегда и является основным. Поля поздних и наложенных родингитов Баженовского месторождения примыкают к полю золотоносных родингитов. Они располагаются в области повышенных или даже аномально высоких концентраций водорода (в пробе везувиана 51Бж $X_{H_2} = 0,405$).

Столь значительное обогащение родингитизирующего флюида водородом на поздних стадиях формирования родингитов Баженовского месторождения находит объяснение лишь с позиций привноса этого компонента из вмещающих серпентинитов. Изначально флюид, равновесный с минералами раннего родингита, при метасоматическом замещении ими даек габбро или диоритов был, видимо, обогащен метаном, но беден водородом. Привнос последнего мог происходить при образовании открытых трещин в периоды межстадийных деформаций. Данное рассуждение хорошо иллюстрируется при изучении обр. 51Бж. В этом образце отчетливо видно, что везувиан вместе с кристаллами бурого гроссуляра и прозрачного диопсида относится ко второй генерации минералов, которые выполняют субпараллельные частично открытые трещины, а также более крупные полости в раннем родингите, сложенном мелкозернистым диопсидом и гранатом. В пробе мелкозернистого диопсида газохроматографическим анализом водород не зафиксирован, в то время как в пробе везувиана обнаруживается резкое уве-

личение содержания углекислоты, восстановленных газов и особенно водорода как наиболее легкого и подвижного газового компонента.

Окислительно-восстановительные условия формирования родингитов оценены через степень окисленности летучих (СОЛ). По этому параметру отчетливо фиксируется, что как ранние, так и поздние родингиты формируются в восстановительном режиме с величиной СОЛ менее 0,5 (рис. 3). При этом вариации СОЛ в золотоносных родингитах менее значительны, чем в не золотоносных. Отражением восстановительных условий родингитизирующего флюида является присутствие в них частиц самородной меди, а также сплавов золота с благородным элементом – медью. Наложены парагенезисы родингитов (в золотоносных – кальцитовые, а в не золотоносных – гидросиликатные прожилки) отлагались в окислительных условиях с величиной СОЛ 0,4-0,9. То есть, по мере охлаждения флюида восстановительный режим сменялся окислительным. Данная тенденция подчеркивается также и величиной СОЛ для газовой фазы в интервале температур менее 300 °С, характеризующем остаточный (отработанный) флюид. Во всех случаях эта величина СОЛ всегда выше, чем СОЛ при газовой фазе выделения в диапазоне 300-600 °С. Частицы самородной меди, обнаруженные в кальцитовых прожилках Золотой Горы, в окислительных условиях замещаются купритом.

Таким образом, родингитизирующий флюид при формировании как золотоносных, так и не золотоносных родингитов характеризуется существенно водным составом и мольной долей углекислоты менее 0,02. Соотношение основных газовых компонентов флюида отражает обогащенность золотоносного флюида водородом, а не золотоносного – азотом, метаном и тяжелыми углеводородами. Обогащение родингитизирующего флюида водородом, иногда наблюдающееся на поздних стадиях процесса, обусловлено привнесением этого газового компонента по трещинам из вмещающих серпентинитов. Исходно восстановительный режим фор-

мирования родингитов сменяется окислительным, доминирующим при образовании низкотемпературных минералов наложенных ассоциаций. В целом, полученные данные отвечают предположениям, что золотоносные родингиты являются метасоматически-гидротермальными образованиями, развитыми в зонах сильной трещиноватости в серпентинитах, а не золотоносные родингиты – преимущественно метаморфо-метасоматическими в условиях относительно слабой проницаемости вдоль контактов дайковых пород.

Исследование осуществлялось при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 04-05-64679) и Минобрнауки (грант РНП.2.1.1.1840)

Список литературы

- Агафонов Л.В., Банников О.Л., Андреева Т.А.* Зависимость состава газовой фазы гипербазитов от их химизма и генезиса // *Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Том X. Новосибирск: Наука, 1976. С. 64-74.*
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград: Недра, 1974. 399 с.
- Кебезинская К.Б., Томиленко А.А.* Динамика изменения состава флюида при метаморфизме пород офиолитовых зон (на примере Восточного Прихубсугулья) // *Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 4. С. 963-966.*
- Мурзин В.В., Шанина С.Н.* Газовый состав и природа флюида при формировании золотоносных родингитов месторождения Золотая Гора по данным газовой хроматографии // *Ежегодник-2004 Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 2005. С. 343-350.*
- Никольский Н.С.* Флюидный режим эндогенного минералообразования. М.: Наука, 1987. 199 с.
- Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Зарайский Г.П.* Физико-химические условия формирования родингитов по экспериментальным данным // *Петрология. 1993. Т. 1. № 5. С. 557-568.*
- Симонов В.А.* Петрогенезис офиолитов: Термобарогеохимические исследования. Новосибирск: СО РАН, 1993. 247 с.