

УДК 550.4.02+552.321.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ РУДНЫХ И ПЕТРОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ФЛЮИДНЫХ РЕЖИМАХ

М.В. Марчук¹, В.Я. Медведев², Л.А. Иванова³, А.В. Левин⁴

Институт земной коры СО РАН, 664033, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128.

Целью работы являлось изучение кинетики перераспределения петрогенных и рудных элементов для гранитной системы в термоградиентном поле под воздействием флюидов различного состава. В результате исследований определены тенденции переноса различных элементов, изучено влияние водного флюида различной степени окисленности на алюмосиликатную гранитную матрицу. Эксперименты проводились в стандартных автоклавах при $T = 450\text{--}500^\circ\text{C}$, $P = 500\text{--}1000$ атм., температурный градиент составлял 50°C . Длительность экспериментов варьировалась от 250 до 1500 ч. Окисленный флюид образовывался в результате разложения перекиси водорода, восстановленный – за счет термического разложения этилового спирта. В результате проведенных экспериментов установлено, что при взаимодействии флюида окисленного состава происходит значительная дифференциация системы с образованием зоны минимального окисления в центральной части термоградиентной колонки. Отмечена аккумуляция Ti, Nb, Rb, Sn в средней части колонки, S, Pb, Ga – в верхней низкотемпературной зоне, а Mn, Ni, Zn – в нижней части колонки. Различная экстрагирующая способность восстановленных и окисленных флюидов по отношению к рудным компонентам по температурным зонам позволяет выделять уровни рудомобилизующей специализации флюидных систем.

Ключевые слова: экспериментальная минералогия; перенос элементов; термоградиент.

EXPERIMENTAL STUDY OF ORE AND PETROGENIC ELEMENT REDISTRIBUTION IN A GRANITE SYSTEM UNDER DIFFERENT FLUID REGIMES

M.V. Marchuk, V.Ya. Medvedev, L.A. Ivanova, A.V. Levin

Institute of the Earth Crust SB RAS, 128 Lermontov St., Irkutsk, 664033, Russia.

The paper presents the results of studying the redistribution kinetics of ore and petrogenic elements for the granite system in a temperature gradient field under the influence of different composition fluids. It identifies the tendencies of various element transfer and studies the effect of aqueous fluid of different oxidation degree on alumina-silicate granite matrix. Experiments have been carried out in standard autoclaves at $T = 450\text{--}500^\circ\text{C}$, $P = 500\text{--}1000$ atm., with the temperature gradient of 50°C . The duration of experiments varied from 250 to 1500 hours. An oxidized fluid is formed by the decomposition of hydrogen peroxide, a reduced one – by thermal decomposition of ethyl alcohol. The conducted experiments reveal that the interaction of the fluid of oxidized composition causes a significant differentiation of the system with the formation of a minimum oxidation zone in the central part of a thermogradient column. Accumulations of Ti, Nb, Rb, Sn are indicated in the middle of the column, S, Pb, Ga – in the upper low-temperature zone, and Mn, Ni, Zn in the bottom of the column. Different extracting ability of the reduced and oxidized fluids in relation to ore components by temperature zones allows to distinguish the ore mobilizing specialization levels of fluid systems.

Keywords: experimental mineralogy; element transfer; thermogradient.

¹Марчук Марина Валерьевна, младший научный сотрудник, тел.: (3952) 427191, e-mail: marin@crust.irk.ru

Marchuk Marina, Junior Researcher, tel.: (3952) 427191, e-mail: marin@crust.irk.ru

²Медведев Владимир Яковлевич, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, тел.: (3952) 427191, e-mail: med@crust.irk.ru

Medvedev Vladimir, Candidate of Geological and Mineralogical sciences, Senior Researcher, tel.: (3952) 427191, e-mail: med@crust.irk.ru

³Иванова Лариса Александровна, старший научный сотрудник, тел.: (3952) 427191, e-mail: liva@crust.irk.ru

Ivanova Larisa, Senior Researcher, tel.: (3952) 427191, e-mail: liva@crust.irk.ru

⁴Левин Алексей Владимирович, младший научный сотрудник, тел.: (3952) 427191, e-mail: levin@crust.irk.ru

Levin Aleksei, Junior Researcher, tel.: (3952) 427191, e-mail: levin@crust.irk.ru

Введение. В природных условиях эндогенные процессы протекают при наличии термических и барических градиентов. Наряду с изменением температур и давлений флюидный режим в природных системах является одним из ведущих факторов минералообразования и смены парагенетических ассоциаций в ходе их эволюции. В данной работе рассматриваются флюидные системы, характерные для динамически активных зон верхней части земной коры, развивающиеся в условиях термического градиента.

Задачами исследований являлось изучение кинетики перераспределения петрогенных и рудных элементов для гранитной системы в термоградиентном поле под воздействием флюидов различного состава, определение тенденции переноса различных элементов и изучение влияния водного флюида различной степени окисленности на алюмосиликатную гранитную матрицу.

Условия проведения экспериментов. Эксперименты проводились в стандартных автоклавах при $T = 450\text{--}500^\circ\text{C}$, $P = 500\text{--}1000$ атм., температурный градиент составлял 50°C . Длительность экспериментов варьировалась от 250 до 1500 ч. Окисленный флюид образовывался в результате взаимодействия $50\% \text{H}_2\text{O} + 50\% \text{H}_2\text{O}_2$ (10 или 20% концентрации). Восстановленный флюид образовывался за счет термического разложения этилового спирта ($50\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 50\% \text{H}_2\text{O}$). Давление определялось коэффициентом заполнения автоклава флюидом заданного состава. Время вывода автоклава на режим не являлось критической величиной и в зависимости от загрузки и типа автоклава составляло 3–5 часов. Необходимая точность поддержания температуры при изотермической выдержке составляла $\pm 10^\circ\text{C}$, что обеспечивалось регулятором температуры. Оптимальная величина скорости охлаждения устанавливалась экспериментально и соответствовала 50°C в час [6]. Контроль состава

флюида осуществлялся методом газового хроматографического анализа. Некоторые сечения систем $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ рассчитывались с помощью программного комплекса «Селектор С» [7]. Расчет показал, что окисленный флюид при $T = 500\text{--}550^\circ\text{C}$ и $P = 1000$ атм. содержит водный раствор состава H_2O и O_2 и газовые фазы H_2 и H_2O . Восстановленный флюид при $T = 500\text{--}550^\circ\text{C}$ и $P = 1000$ атм. включает жидкую фазу, состоящую преимущественно из H_2 , CH_4 , H_2O и газовой фазы: CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , H_2O .

Исходные образцы. Исходная порода представлена гранодиоритом Мунку-Сардыкского массива сархойского комплекса Восточного Саяна [1]. Мунку-Сардыкский массив занимает большую площадь в верховьях р. Иркут (около 1000 км^2). В составе массива выделены три фазы:

1 – амфиболовые габбро, образующие небольшие штоки и ксенолиты в породах второй фазы;

2 – биотит-амфиболовые тоналиты и гранодиориты, слагающие основной объем массива;

3 – розовые плагиоклаз-микроклиновые и существенно микроклиновые граниты, лейкограниты, кварцевые сиениты, залегающие в виде небольших штоков [2].

Проба представляет собой среднезернистый лейкократовый гранодиорит следующего состава: плагиоклаз – 47%, кварц – 24%, ортоклаз – 12%, роговая обманка – 7%, биотит – 7%, акцессорные минералы (апатит, циркон, сфен, ильменит, ортит).

Содержания SiO_2 , Na_2O , K_2O позволяют отнести исходный гранодиорит к известково-щелочной и высококальциевой сериям. Спектр распределения редкоземельных элементов имеет ряд особенностей. Четко выражено фракционирование легких (LREE) лантаноидов относительно тяжелых (HREE) и отсутствие отрицательной Eu-аномалии. Величина отношения $(\text{La}/\text{Yb})_n$ равна 57,

$Eu/Eu^* - 1,15, Gd_n/Yb_n - 4,3$. Породе свойственно повышенное содержание Sr-660 ppm и пониженное содержание Y-16 ppm. Согласно мнению большинства исследователей, эти геохимические особенности обусловлены присутствием граната и/или амфибола в реститовой фазе при дегидратационном плавлении метабазальта. В данной породе, как и в типичных известково-щелочных породах, наблюдается дефицит высокозарядных катионов (HFSE). В породе отмечено повышенное содержание элементов группы железа, таких как Cr (120 ppm), Ni (56 ppm), заметно превышающее таковые содержание в обычных известково-щелочных гранитоидах близкого уровня кремнекислотности.

Методика эксперимента. В качестве источника рудных и петрогенных компонентов использовалось гранитное стекло, обогащенное рудными элементами (Li, Rb, Cs, Be, Zn, Pb, Sn, Cu). Стекло было получено путем двукратного дробления, истирания и плавления природного гранита. Химический состав породы и гранитного стекла приведен в таблице.

Дробленый гранодиорит с добавкой гранитного стекла помещался в

Состав исходного гранодиорита и гранитного стекла

| Элемент | Исходный гранодиорит | Гранитное стекло |
|--------------------------------|----------------------|------------------|
| Окислы, % | | |
| SiO ₂ | 68,81 | 72,49 |
| TiO ₂ | 0,61 | 0,15 |
| Al ₂ O ₃ | 14,95 | 12,00 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,62 | 1,02 |
| FeO | 2,51 | 0,37 |
| MnO | 0,05 | 0,05 |
| MgO | 1,47 | 0,28 |
| CaO | 3,40 | 0,93 |
| Na ₂ O | 3,94 | 3,04 |
| K ₂ O | 3,00 | 4,72 |
| P ₂ O ₅ | 0,20 | 0,04 |
| H ₂ O | 0,02 | 0,27 |
| H ₂ O+ | 0,75 | 0,60 |
| CO ₂ | – | 0,28 |
| F | 0,05 | 0,03 |

Окончание таблицы

| Химические элементы, г/т | | |
|--------------------------|-----|------|
| Li | 27 | 780 |
| Rb | 78 | 1200 |
| Cs | 3 | 730 |
| Pb | 12 | 7290 |
| Zn | 55 | 6500 |
| Cu | 68 | 1100 |
| Sn | 2 | 3600 |
| Be | 3,7 | 700 |
| Ni | 56 | – |
| Cr | 120 | – |
| Sr | 660 | – |
| Y | 16 | – |

стандартный автоклав. Расположение пробы фиксировалось мембранными ограничителями. Схема установки и схема расположения проб в автоклаве представлены на рис. 1.

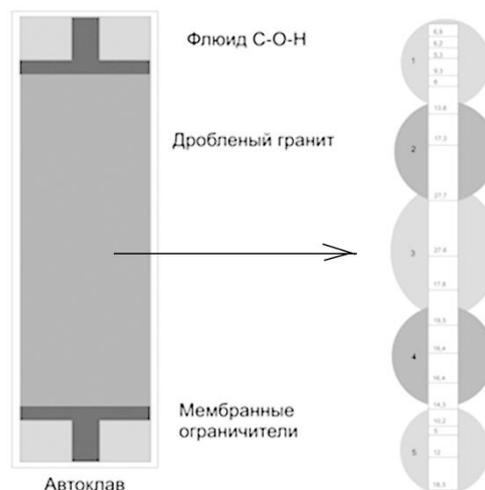


Рис. 1. Схема заполнения автоклава и схема расположения проб в автоклаве:

1, 5 – крайние верхняя и нижняя зоны; 3 – центральная зона; 2, 4 – промежуточные зоны

Окисленный флюид создавался при взаимодействии дистиллированной воды с перекисью водорода. Восстановленный флюид С-О-Н образовывался за счет термического разложения этилового спирта.

Результаты экспериментов. В результате проведенных экспериментов установлено, что при взаимодействии флюида окисленного состава с гранит-

ной матрицей происходит значительная дифференциация системы с образованием зоны минимального окисления в центральной части термоградиентной колонки, что подтверждает изменение цвета проб в зависимости от положения в автоклаве. Так, верхние и нижние части термоградиентной колонки после эксперимента окрашены в более интенсивный оранжево-коричневый цвет. Соотношение Fe_2O_3 к FeO , рассчитанное по данным силикатного анализа, показало уменьшение степени окисленности Fe в центральной части термоградиентной колонки, что выражается в уменьшении количества гематита в данной области по сравнению с краевыми частями. Одновременно с этим фиксируется увеличение количества ильменита до 0,38% в нижней части автоклава. Образование рутила в средней части колонки указывает на разложение части биотита с изменением параметров элементарной ячейки. После экспериментов в восстановленной системе соотношение Fe_2O_3 к FeO не изменяется по сравнению с исходным материалом (рис. 2), что выражается постоянным количеством магнетита и ильменита во всем объеме термоградиентной колонки с небольшой тенденцией их накопления в ее центральной части.

В экспериментах длительностью 1500 ч во флюиде состава H_2O+O_2 отмечена аккумуляция Ti, Nb, Rb, Sn в средней части колонки. S, Pb, Ga аккумулируются в верхней низкотемпературной зоне. Mn, Ni, Zn перераспределяются и аккумулируются в нижней части колонки.

Установлено, что при различных условиях вне зависимости от состава флюида и длительности экспериментов содержание Ca в образцах остается практически неизменным с незначительной аккумуляцией этого элемента в нижней части термоградиентной колонки. В экспериментах длительностью до 250 ч Ba накапливается в средней части автоклава в окислительной и восстановленной системах. Однако при большей длительности эксперимента (до 1500 ч) происходит вынос Ba из нижней части автоклава (рис. 3).

Для высокотемпературной (нижней) зоны при длительных выдержках характерен вынос Si с привнесом K, Na, Fe. Наблюдается изменение соотношения породообразующих минералов: кварца (Q), плагиоклаза (Pl), ортоклаза (Or). В верхней части образца увеличивается содержание Q, происходит окварцевание породы. K, Na, Al, Ca перераспределяются, увеличивая содер-

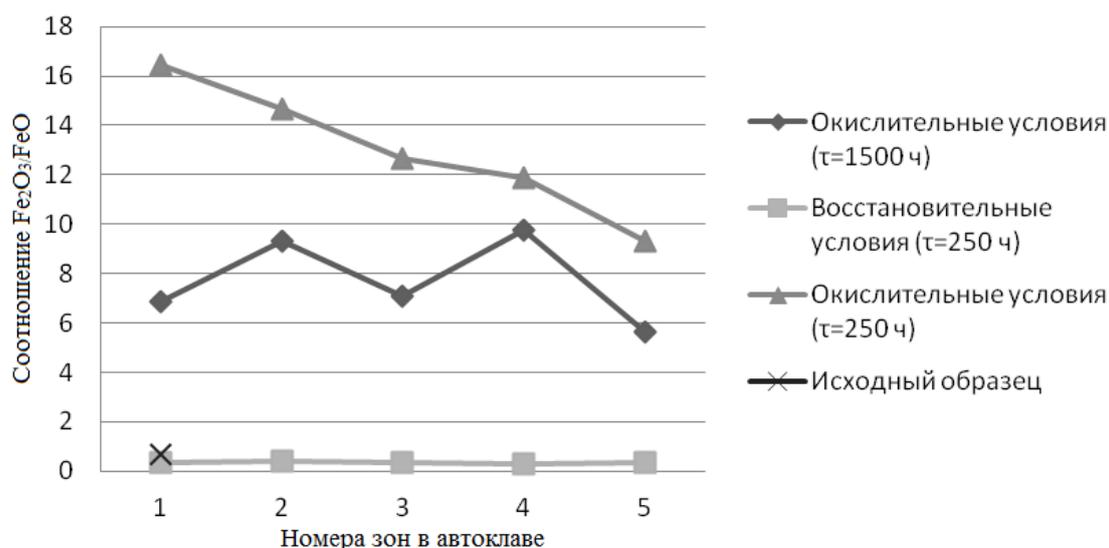


Рис. 2. Анализ соотношения Fe^{2+} к Fe^{3+} в образцах после экспериментов в различных условиях

жание плагиоклаза и ортоклаза в нижней части термоградиентной колонки, причем их соотношение не изменяется (рис. 4). Перераспределение компонентов в окислительной среде при небольших выдержках аналогично, но тренд не так явно выражен из-за меньшего времени воздействия. При воздействии восстановительного флюида происходит лишь увеличение содержания кварца в породе в целом и практически не наблюдается изменение соотношения породообразующих минералов. Расчет минерального состава пород выполнен методом CIPW [3].

Обсуждение. Проведено моделирование конвективной изобарической термоградиентной системы, сходной с трещинной зоной или зоной повышенной проницаемости с достаточным объемом конвективного перемещения флюида от нижних более высокотемпературных частей системы к верхним. Реальность такой модели впервые была обоснована И.Г. Ганевым и В.Н. Румянцевым в 1977 г. на основании экспериментальных исследований в автоклавах и изучения идеальных жильных тел.

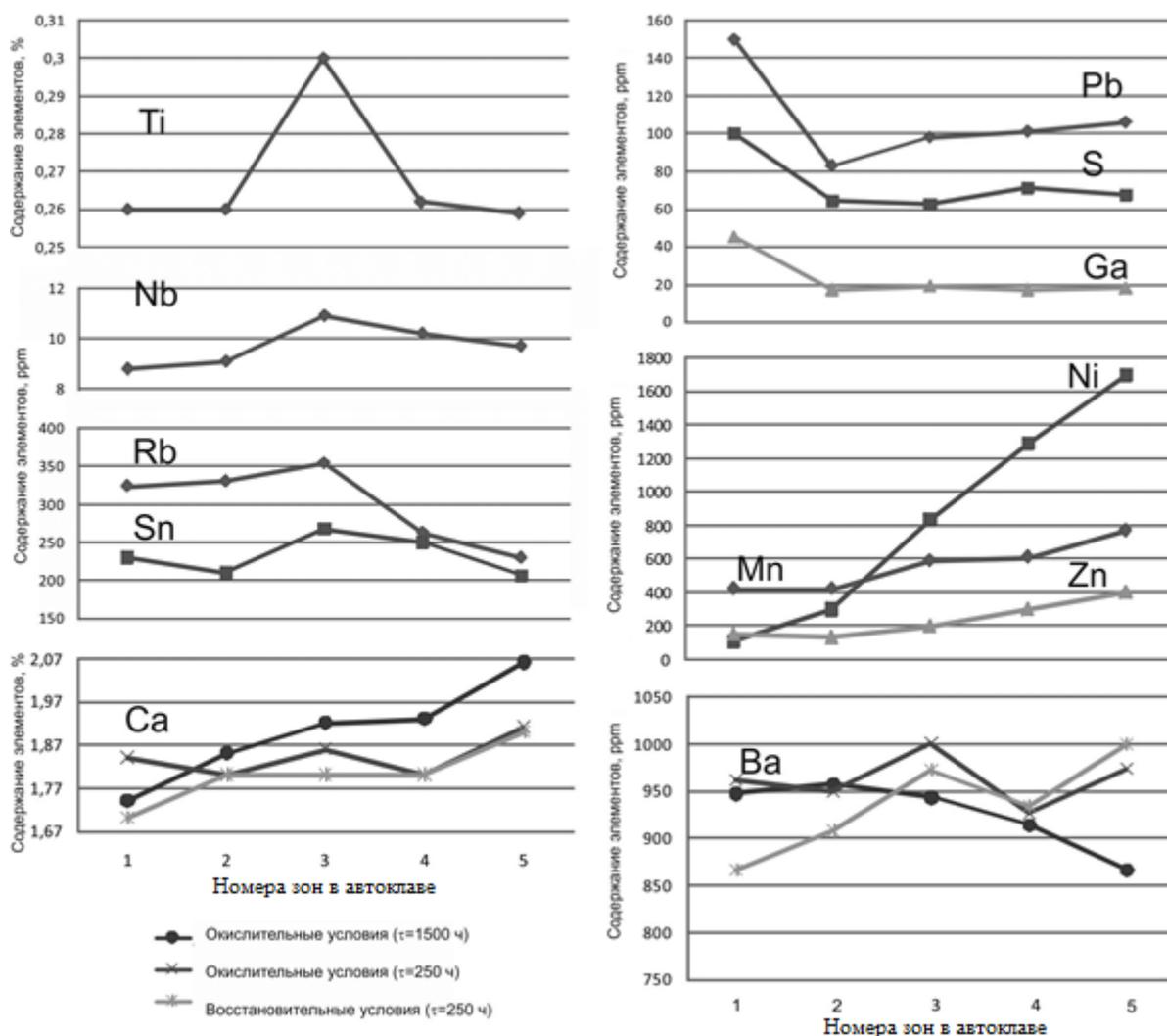


Рис. 3. Содержание элементов в образцах после экспериментов, проведенных в различных условиях

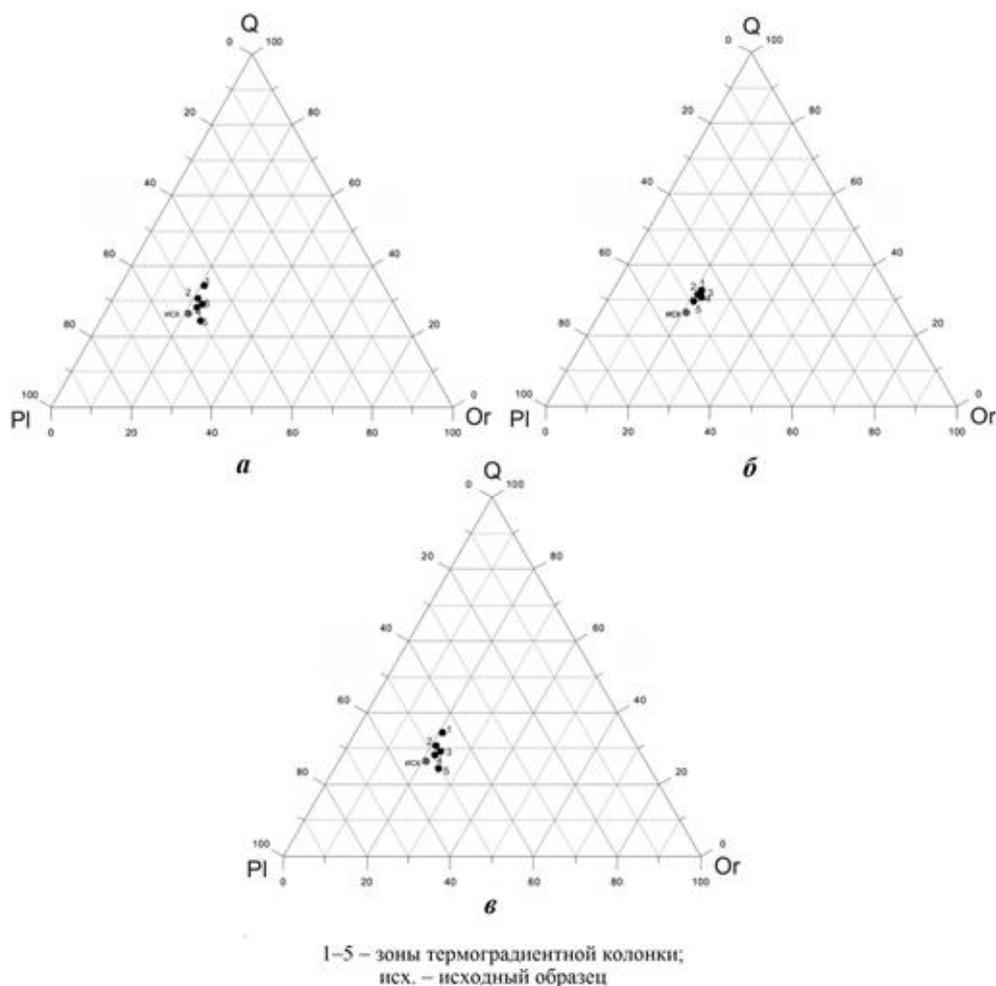


Рис. 4. Диаграммы Q – Pl – Or

a – окислительные условия ($t = 1500$ ч); *б* – восстановительные условия ($t = 250$ ч); *в* – окислительные условия ($t = 250$ ч)

Впоследствии на основе проведенных экспериментов в термоградиентной установке, где величина температурного градиента составляла от 20 до 50°C, было изучено перераспределение элементов при воздействии флюидов разного состава на гранитную систему [4, 5].

Смоделированная в данной работе система не рассматривается как равновесная, так как приходится учитывать преобладание твердой фазы над жидкой, проницаемость термоградиентной колонки, рост новых кристаллов и их преобразование в ней. Массоперенос в данной системе осуществляется главным образом за счет конвекции по термоградиентной колонке.

Выводы. Проведенные исследования позволяют более обоснованно создавать модели и реконструкции природных процессов, протекающих под воздействием эндогенных в разной степени восстановленных флюидных систем. Исследования однозначно подтверждают существенное значение термического градиента во флюидных замкнутых системах. Комплекс проведенных исследований подтверждает универсальность флюидных систем как основного механизма переноса рудных и петрогенных элементов при минимальном объеме флюида. Различная экстрагирующая способность восстановленных и окисленных флюидов рудных компонентов подчеркивает их рудомобилизующую специализацию.

Библиографический список

1. Добрецов Н.Л., Беличенко В.Г., Боос Р.Г. Геология и рудоносность Восточного Саяна. Новосибирск: Наука, 1989. 127 с.
2. Ефремов С.В. Раннепалеозойские адакиты Восточного Саяна. Геохимические особенности и источники вещества // Геохимия. 2010. № 11. С. 1185–1201.
3. Ефремова С.В., Стафеев К.Г. Петрохимические методы исследования горных пород. М.: Недра, 1985. 511 с.
4. Летников Ф.А. Сверхглубинные флюидные системы Земли и проблемы рудогенеза // Геология рудных месторождений. 2001. 43. № 4. С. 291–307.
5. Летников Ф.А., Жатнуев Н.С., Лашкевич В.В. Флюидный режим термоградиентных систем. Новосибирск: Наука, 1978. 151 с.
6. Медведев В.Я., Иванова Л.А. Экспериментальное моделирование переноса рудных и петрогенных компонентов в восстановленном флюиде // Геохимия. 2005. № 1. С. 93–95.
7. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Изд-во «Гео», 2010. 287 с.

Рецензент кандидат геолого-минералогических наук,
зав. кафедрой минералогии и петрографии,
профессор Иркутского государственного университета А.И. Сизых