

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ОСАДОЧНОГО МАРГАНЦЕВОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

© 2010 г. Е. В. Старикова

Санкт-Петербургский государственный университет
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
E-mail: starspb@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2010 г.

Приводятся результаты термодинамического моделирования процессов образования гидротермально-осадочных марганцеворудных отложений в конвективных гидротермальных системах, проведенного методом многоволнового проточного ступенчатого реактора в программе GRDEP. Формирование рудоносных растворов происходит при взаимодействии морской воды с породами океанической коры при флюидодоминирующих условиях, при которых по породам развивается метасоматическая ассоциация цеолитовой фации. Равновесный гидротермальный раствор имеет кислую реакцию ($pH_{25} \approx 2.5-3.5$), окислительные свойства ($a_{H_2} < 10^{-9}$) и богат рудными компонентами: содержания железа достигают 0.1–1.1 ммоль/кг (главная форма $FeOHCl_2^-$), марганца – 0.1 ммоль/кг (главная форма $MnCl^+$), кремнезема – до 10 ммоль/кг (в форме $H_4SiO_4^0$). При смешении такого флюида с морской водой формируется рудоносная постройка, в приустьевой зоне которой отлагается кварц и гематит, а марганец накапливается в периферийной части в виде пиролюзита. Зональность рудного тела сохраняется на протяжении всего периода жизнедеятельности гидротермальной системы.

Ключевые слова: марганцевый рудогенез, термодинамическая модель, гидротермально-осадочное рудообразование.

В основу термодинамического анализа процессов гидротермально-осадочного марганцевого рудообразования положены представления о формировании рудоносных отложений из субмаринных гидротермальных растворов термоконвекционной природы – модель рециклинга. Согласно этой схеме, источником рудного вещества являются породы океанической коры, метасоматическая переработка которых просачивающимися и постепенно нагреваемыми морскими водами приводит к образованию гидротермального флюида, поставляющего рудные элементы к поверхности океанического дна. Данный механизм был разработан при рассмотрении условий образования современных и древних колчеданных залежей, формирующихся в зоне разгрузки высокотемпературных ($T \approx 250-350^\circ C$) растворов. Эта же схема используется и для объяснения происхождения марганцевых месторождений вулканогенных областей как производных низкотемпературных ($T \leq 200^\circ C$) гидротермальных систем.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

При моделировании конвективных гидротермальных систем рассматриваются три последовательные области [3]: “нисходящая ветвь” – область формирования гидротермального раствора в результате взаимодействия нагревающейся морской воды с породами океанической коры; “восходящая

ветвь” – подрудная зона, на которой осуществляется транспортировка раствора на морское дно, сопровождающаяся его охлаждением без взаимодействия с вмещающими породами; “зона рудоотложения” – область разгрузки флюида, где в результате его смешения с морской водой происходит осаждение рудного вещества.

Для термодинамического моделирования был использован метод многоволнового проточного ступенчатого реактора (МПСР) [3, 5]. Моделирование осуществлялось с помощью программы GRDEP, специализированной для моделирования гидротермально-метасоматических процессов в протяженных системах и содержащей блок расчета приустьевой рудной постройки [3, 4].

В модели МПСР конвективная гидротермальная система представляется как последовательность изотермо-изобарических ступеней (ячеек) (i), через которую проходят последовательные порции (волны) (n) раствора. На каждой ступени реактора достигается равновесие раствора с заданным количеством породы; начиная со второй ячейки, с породой взаимодействует раствор, поступивший из предыдущей ячейки. Интенсивность взаимодействия определяется отношением порода/вода (отношением массы базальта, растворенного в данной порции раствора, к массе этой порции – $(П/В)_i$), заданным для каждой ступени. Состав породы при прохождении первой волны соответствует составу базаль-

Таблица 1. Компоненты системы H-O-K-Na-Ca-Mg-Mn-Fe-Al-Si-C-S-Cl

№	Минерал	Сокр. назв.	Формула	Твердые растворы фиксированного состава	Растворенная частица
1	Пирит	<i>py</i>	FeS ₂		H ₂ O
2	Пирротин	<i>pyr</i>	FeS		H ⁺
3	Алабандин	<i>alb</i>	MnS		OH ⁻
4	Гематит	<i>hm</i>	Fe ₂ O ₃		K ⁺
5	Магнетит	<i>mt</i>	Fe ₃ O ₄		KCl
6	Манганозит	<i>mns</i>	MnO		Na ⁺
7	Пирролюзит	<i>ps</i>	MnO ₂		NaCl
8	Курнакит	<i>kur</i>	Mn ₂ O ₃		NaHCO ₃
9	Гаусманит	<i>hs</i>	Mn ₃ O ₄		Ca ⁺⁺
10	Кварц	<i>q</i>	SiO ₂		CaCl ⁺
11	Кальцит	<i>ca</i>	CaCO ₃		CaCl ₂
12	Доломит	<i>do</i>	CaMg(CO ₃) ₂		Mg ⁺⁺
13	Магнезит	<i>mg</i>	MgCO ₃		MgCl ₂
14	Родохрозит	<i>ro</i>	MnCO ₃		Mn ⁺⁺
15	Манганокальцит	<i>mnsca</i>	CaMn(CO ₃) ₂	50ca + 50ro	MnOH ⁺
16	Альбит	<i>ab</i>	Na(AlSi ₃ O ₈)		MnSO ₄
17	Микроклин	<i>mi</i>	K(AlSi ₃ O ₈)		MnCl ⁺
18	Родонит	<i>rh</i>	Mn(SiO ₃)		MnCl ₂
19	Мусковит	<i>mu</i>	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂		Fe ⁺⁺
20	Серицит	<i>src</i>	KNaAl ₄ (Al ₂ Si ₆ O ₂₀)(OH) ₄	50mu + 50pa	FeOH ⁺
21	Парагонит	<i>pa</i>	NaAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂		FeCl ⁺
22	Диаспор	<i>ds</i>	AlO(OH)		FeCl ₂
23	Каолинит	<i>kl</i>	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄		FeOHCl
24	Пиррофиллит	<i>pp</i>	Al ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂		FeOHCl ₂ ⁻
25	Ангидрит	<i>a</i>	CaSO ₄		Fe(OH) ₂ ⁺
26	Эпидот	<i>ep</i>	Ca ₂ FeAl ₂ (SiO ₄) ₃ (OH)		Fe(OH) ₃ ⁺
27	Эпидот-75	<i>ep75</i>	Ca ₈ Fe ₃ Al ₉ (SiO ₄) ₁₂ (OH) ₄	75ep + 25zo	Al(OH) ₂ ⁺
28	Эпидот-60	<i>ep60</i>	Ca ₁₀ Fe ₃ Al ₁₂ (SiO ₄) ₁₅ (OH) ₅	60ep + 40zo	Al(OH) ₃
29	Цоизит	<i>zo</i>	Ca ₂ Al ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)		Al(OH) ₄ ⁻
30	Пренит	<i>ph</i>	Ca ₂ Al ₂ (Si ₃ O ₁₀)(OH) ₂		H ₄ SiO ₄
31	Лавсонит	<i>lw</i>	CaAl ₂ (Si ₂ O ₆)(OH) ₄		H ₂ CO ₃
32	Вайрацит	<i>wa</i>	CaAl ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₄		HCO ₃ ⁻
33	Ламонтит	<i>lm</i>	CaAl ₂ (Si ₄ O ₁₂)*4H ₂ O		Cl ⁻
34	Гейландит	<i>hl</i>	CaAl ₂ (Si ₇ O ₁₈)*6H ₂ O		HCl
35	Пумпеллит	<i>pm</i>	Ca ₄ MgAl ₅ (Si ₆ O ₂₁)(OH) ₇		H ₂
36	Тальк	<i>t</i>	Mg ₃ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂		CH ₄
37	Хризотил	<i>ch</i>	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄		O ₂
38	Клинохлор	<i>cl</i>	Mg ₃ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈		SO ₄ ⁻
39	Хлорит-50	<i>cl50</i>	Mg ₅ Fe ₄ Al ₃ (Al ₃ Si ₅ O ₂₀)(OH) ₁₆	50cl + 50dph*	HSO ₄ ⁻
40	Хлорит-75	<i>cl75</i>	Mg ₅ Fe ₁₂ Al ₇ (Al ₇ Si ₉ O ₄₀)(OH) ₃₂	25cl + 75dph*	NaSO ₄ ⁻
41	Хлорит-25	<i>cl25</i>	Mg ₁₅ Fe ₄ Al ₅ (Al ₅ Si ₁₁ O ₄₀)(OH) ₃₂	75cl + 25dph*	CaSO ₄
42	Мп-хлорит-50	<i>mcl50</i>	Mg ₄ Mn ₁ Fe ₄ Al ₃ (Al ₃ Si ₅ O ₂₀)(OH) ₁₆	40cl + 50dph + 10mcl**	MgSO ₄
43	Мп-хлорит-25'	<i>mcl25'</i>	Mg ₁₄ Mn ₁ Fe ₄ Al ₃ (Al ₃ Si ₅ O ₂₀)(OH) ₃₂	70cl + 25dph + 5mcl**	H ₂ S
44	Мп-хлорит-25"	<i>mcl25"</i>	Mg ₁₃ Mn ₂ Fe ₄ Al ₃ (Al ₃ Si ₁₁ O ₄₀)(OH) ₃₂	65cl + 25 dph + 10mcl**	HS ⁻
45	Селадонит	<i>cel</i>	KMgAl(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂		
46	Fe-селадонит	<i>fcel</i>	KFeAl(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂		
47	Тремолит	<i>tr</i>	Ca ₂ Mg ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂		
48	Тремолит-80	<i>tr80</i>	Ca ₂ Mg ₄ Fe(Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂	80tr + 20fir	
49	Ферротремолит	<i>fir</i>	Ca ₂ Fe ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂		
50	Брусит	<i>brs</i>	Mg(OH) ₂		

Примечание. Термодинамические свойства веществ взяты из базы данных UNITHEM. *dph** – дафнит Fe₄Al₂(Al₂Si₂O₁₀)(OH)₈; *mcl*** – марганцевый хлорит Mn₃Al(AlSi₃O₁₀)(OH)₈ [12]. Расчет термодинамических констант для твердых растворов производился в предположении идеального смешения.

та, а в последующих волнах во взаимодействии рассматриваются также и метасоматические минералы, образованные на данной ступени при прохождении

предыдущих порций раствора. Расчетная процедура заключается в поиске минимума свободной энергии Гиббса системы на каждой ступени реактора.

Анализ процессов, протекающих в зоне разгрузки флюида, включает (1) моделирование рудоотложения при смешении с морской водой и (2) расчет взаимодействия гидротермального раствора с веществом новообразованного рудного тела. Область рудоотложения представляется как проточный реактор при постоянном давлении и понижающейся по мере удаления от устья источника температуре. При прохождении первой волны происходит взаимодействие гидротермального флюида с морской водой, величина добавки которой рассчитывается, исходя из условия теплового баланса. Последующие порции флюида взаимодействуют также и с новообразованным рудным веществом. Модель растущего рудного тела создается расчетом тепловой модели, параметрами которой являются масса и состав флюида и новообразованных минералов и тепловой дебит источника [3, 4].

ИСХОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛИ

Рассматривалась мультисистема из 13 элементов (H, O, K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Al, Si, C, S, Cl), образующих 50 твердых фаз и 43 компонента водного раствора (табл. 1). В качестве исходных реагентов задавался химический состав островодужных базальтов и средний состав вод современного океана. Давление в нисходящей ветви системы было принято постоянным и равным 500 бар, в восходящей ветви и зоне рудоотложения – 250 бар. Расчеты нисходящей ветви системы проводились для интервала температур 150–375°C, с шагом по ступеням реактора 25°C. Восходящая ветвь представлялась как одна или несколько ячеек с температурой на 25°C ниже максимальной температуры нисходящей ветви и на столько же выше температуры в точке выхода раствора на океаническое дно. Зона рудоотложения рассматривалась в температурном диапазоне 325–5°C. Рассчитывались варианты модели с различными значениями суммарного породоводного отношения на нисходящей ветви системы, изменяющимися от 1.33 до 0.27 ($\sum(\Pi/V_i)_{n=1}$ при $T_{max} = 375^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Нисходящая ветвь гидротермальной системы. Формирование апобазальтовых метасоматических ассоциаций и равновесного с ними гидротермального флюида на нисходящей ветви конвекционной системы детально изучено Д.В. Гричуком [3] при построении модели сульфидобразующих гидротерм срединно-океанических хребтов. В наши задачи входило исследование аналогичных процессов в островодужных базальт-андезитовых системах с включением в рассматриваемую систему марганца: установление минеральных и растворенных форм этого элемента и выявление параметров флюида,

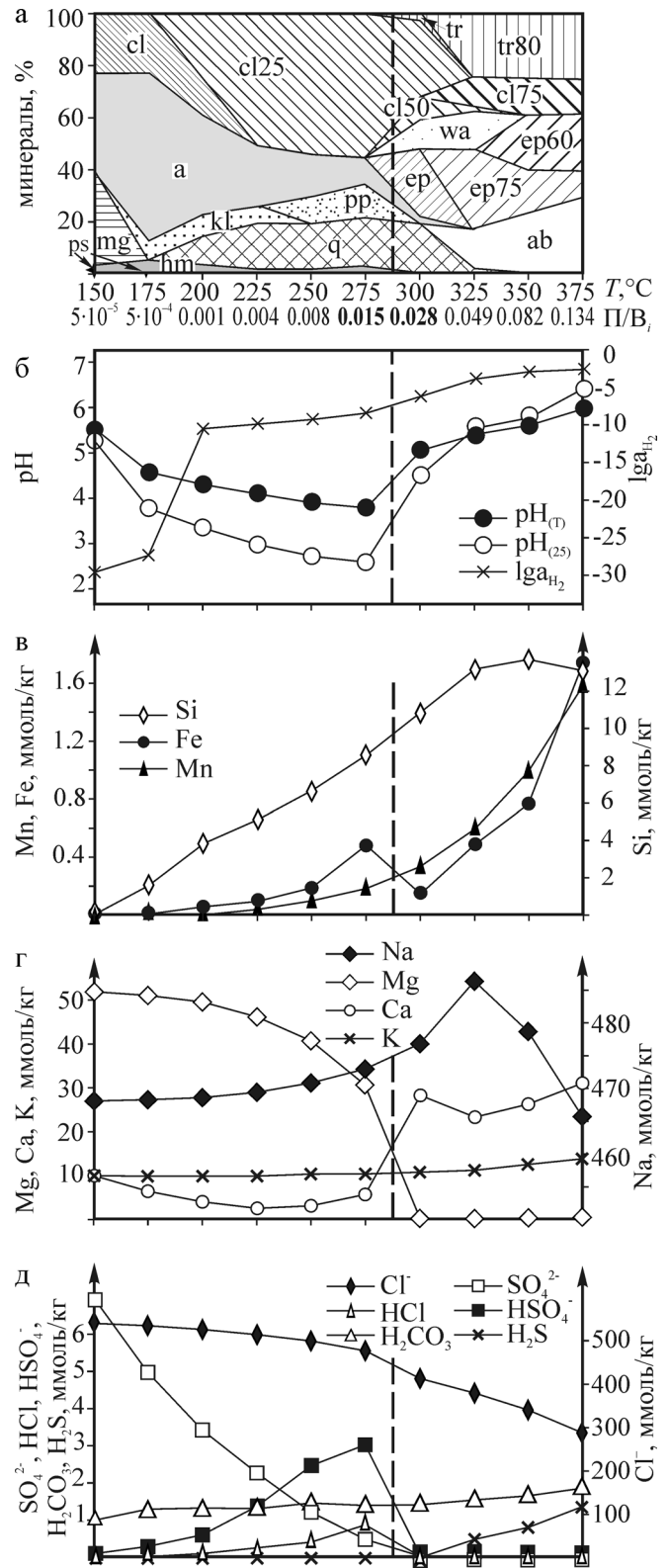


Рис.1. Минеральный состав апобазальтовых метасоматитов (а) и гидротермального раствора (б–д) на нисходящей ветви конвекции. Расчет модели с исходными параметрами $\sum(\Pi/V_i)_{n=1} = 1.33$, $T_{max} = 375^\circ\text{C}$, 100-я “волна”. Названия и формулы минералов приведены в табл. 1. Объяснения см. в тексте.

ида, ответственных за формирование марганценовых отложений. Состав образующихся апобазальтовых метасоматитов и равновесного раствора в зависимости от температуры и отношения порода/вода для 100-ой модельной волны при исходных параметрах системы $\sum(\Pi/V_i)_{n=1} = 1.33$ и $T_{\max} = 375^\circ\text{C}$ показаны на рис. 1.

Модельные расчеты выявили существование двух контрастных областей, отвечающих низкотемпературной части системы с флюидодоминирующим режимом ($\Pi/V_i < 0.02$) и высокотемпературной части с порододоминирующим режимом ($\Pi/V_i > 0.02$).

При флюидодоминирующем режиме раствор характеризуется низкими значениями pH (до 3), из-за постепенного накопления HCl, **высоким окислительным потенциалом**, благодаря активности кислорода морской воды (рис. 1б, д), и обогащается компонентами, экстрагируемыми из базальтов. Содержания кремнезема в нем могут достигать 10–14 ммоль/кг, главным образом в форме H_4SiO_4^0 , железа – 0.л ммоль/кг преимущественно в виде FeOHCl_2^- и небольших количеств Fe^{2+} и FeCl^+ , и марганца – 0.0л–0.п ммоль/кг, в основном как MnCl^+ и Mn^{2+} (рис. 1в). Содержания Na, K, Ca и S в растворе близки к их концентрациям в морской воде, но наблюдается постепенное связывание Mg и SO_4^{2-} в новообразованные фазы (рис. 1г, д). В составе равновесных апобазальтовых метасоматитов преобладают Mg-хлорит, ангидрит, кварц, гематит и каолинит (пирофиллит); в наиболее низкотемпературной части образуются также пиролюзит и магнезит (рис. 1а).

При порододоминирующем режиме ($\Pi/V_i > 0.02$) раствор обогащается восстановителями (H_2 и H_2S) (рис. 1б, д) и приобретает околонейтральные значения pH (рис. 1б). Характерной чертой флюида становится полное исчерпание Mg и S^{VI} ; содержание растворенных форм Ca и Na регулируется образованием плагиоклазов и цеолитов (рис. 1а, г, д). В растворе продолжают накапливаться Mn и Si, а в концентрации Fe при $T < 350^\circ\text{C}$ наблюдается резкий минимум (рис. 1в). С ростом температуры процесс извлечения рудных компонентов интенсифицируется. Равновесные метасоматиты слагаются эпидотом, Fe-хлоритом, тремолитом, альбитом и цеолитами (рис. 1а). С увеличением температуры для хлоритов и амфиболов наблюдается увеличение железистости, а для эпидота – уменьшение.

По мере эволюции системы (с ростом числа волн) граница между флюидо- и порододоминирующими условиями смещается в более горячие участки системы, что связано с расширением зоны равновесных с раствором метасоматитов и с постепенным уменьшением добавки неизменной породы. Для анализируемой модели (с исходным суммарным породо-водным отношением $\sum(\Pi/V_i)_{n=1} = 1.33$ и $T_{\max} = 375^\circ\text{C}$) после прохожде-

ния первой волны граница между флюидо- и порододоминирующими условиями попадает на температурную ступень 200°C , сотой – 275°C (см. рис. 1), пятисотой 300°C , и тысячной – 325°C . После прохождения первых тысяч порций раствора в данной модели во всем температурном диапазоне возникают окислительные флюидодоминирующие условия. В модели с более низким исходным суммарным породо-водным отношением ($\sum(\Pi/V_i)_{n=1} = 0.27$ и $T_{\max} = 375^\circ\text{C}$) смена флюидо- и порододоминирующих условий достигается при более высоких температурах, и уже к 200-ой волне во всем температурном диапазоне начинают существовать флюидодоминирующие условия.

Анализ моделей с различными исходными параметрами ($\sum(\Pi/V_i)_{n=1}$ и T_{\max}) показал, что составы флюида и метасоматических ассоциаций определяются только режимом взаимодействия (Π/V) и практически не зависят от температуры¹. В области, характеризующейся флюидодоминирующим режимом ($\Pi/V_i < 0.02$), образуется ассоциация цеолитовой фации (хлорит, ангидрит, кварц, гематит, каолинит ± пиролюзит и магнезит) и кислый, окислительный, обогащенный кремнеземом, марганцем и железом флюид. При порододоминирующих условиях ($\Pi/V_i > 0.02$) возникает зеленосланцевая ассоциация (эпидот, хлорит, тремолит, альбит, цеолиты) и околонейтральный, восстановительный флюид, богатый рудными элементами, кремнеземом и сульфидной серой.

Восходящая ветвь гидротермальной системы. Состав водной и твердых фаз системы на восходящей ветви конвекции определяется составом и свойствами гидротермального раствора, сформировавшегося на предыдущем этапе циркуляции (в нисходящей ветви системы).

При поступлении в восходящую ветвь высокотемпературного раствора, сформированного при порододоминирующем режиме, в подрудной зоне осаждаются кварц, альбит, тремолит, эпидот, хлориты ± пирит и пирротин. При наступлении флюидодоминирующих условий в высокотемпературном очаге системы содержание силикатов в подрудных метасоматитах начинает уменьшаться и их место занимает ассоциация кварца и ангидрита. Аналогичные результаты достигаются при расчете низ-

¹ Величина отношения Π/V на каждой ступени взаимодействия зависит от следующих факторов: 1) температуры, 2) соотношения скоростей реакции и потока вещества, 3) временной эволюции системы. Таким образом, влияние температуры на режим взаимодействия носит опосредованный характер – через параметр Π/V . В модели же температура и породо-водное отношение заданы как независимые параметры. В этом значении, температура оказывает влияние на поведение компонентов системы, но не воздействует на становление флюидо- или порододоминирующих условий и на общую картину протекания процесса.

котемпературного варианта модели ($T_{max} = 275^{\circ}C$). Состав и свойства модельного раствора во всех случаях изменяются незначительно.

Зона рудоотложения. Химический и минеральный состав приустьевой рудной постройки зависит от температуры, состава и свойств поступающего гидротермального флюида. Соответственно, рассмотрено несколько моделей рудообразования с различными исходными параметрами нисходящей ветви ($\sum(\Pi/V_i)_{n=1}$ и T_{max}).

В вариантах модели с порододоминирующими условиями нисходящей ветви, независимо от температуры, в придонные воды поступает рудоносный восстановительный флюид, из которого осаждаются кварц, пирит и магнетит. Осаждение марганца вблизи источника в таких системах невозможно из-за высокой восстановленности среды. Таким образом, поступающий с гидротермами растворенный марганец уходит в составе гидротермального плюма и рассеивается в водной толще.

Необходимые условия для накопления марганца в приустьевой зоне создаются в низкотемпературных системах, характеризующихся флюидодоминирующим режимом взаимодействия базальтов с морской водой на нисходящей ветви конвекции. В качестве исходного флюида в модели использовался раствор, полученный при расчете нисходящей ветви с $T_{max} = 275^{\circ}C$, низким породо-водным отношением ($\sum(\Pi/V_i)_{n=1} = 0.27 - \sum \Pi/V_i$, где t – высокотемпературные ступени ($T = 300, 325, 350, 375^{\circ}C$), исключенные из расчета) и прошедший стадию адиабатического охлаждения в реакторе восходящей ветви с увеличенным количеством ступеней ($T = 250, 225, 200, 175^{\circ}C, P = 250$ бар). Зона рудоотложения включала 6 ступеней, изменяющихся от $150^{\circ}C$ в устье источника до $25^{\circ}C$ с шагом $25^{\circ}C$, при общем давлении 250 бар.

Результаты расчета рудного тела в этой модели представлены на рис. 2. На океаническом дне из таких низкотемпературных ($<150^{\circ}C$), кислых ($pH_{25} \approx 3.5$), окислительных растворов отлагаются оксидные формы рудных элементов. По прохождении первых порций флюида образуется эмбриональная постройка, состоящая преимущественно из кварца, гематита и оксидов марганца, в ядре которой наблюдаются силикаты магния (тальк или клинохлор) (рис. 2а). Появление последних отмечается только на ранних этапах развития системы и связано, вероятно, со связыванием магния морской воды под воздействием горячих растворов. Оксиды марганца на начальных этапах представлены курнакитом (Mn^{III}) и пиролюзитом (Mn^{IV}). По мере роста постройки из ее центра вымывается марганец и основной объем создается кварцем и гематитом, при этом содержание последнего постепенно падает. Марганец накапливается в периферийной части в виде пиролюзита, причем граница его отложения постепенно смещается вместе с границей рудного

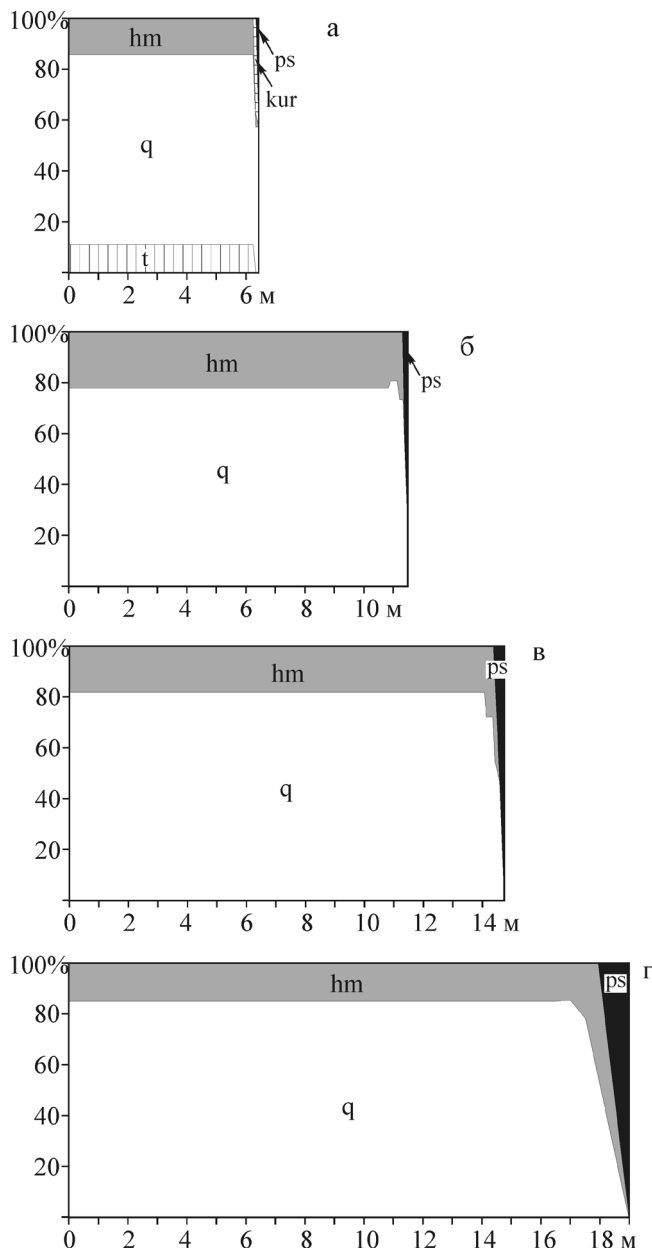


Рис. 2. Эволюция минерального состава (%) и размеров (радиус, м) приустьевого рудного тела. а – 1-я “волна”, б – 50-я “волна”, в – 100-я “волна”, г – 200-я “волна”. Названия и формулы минералов приведены в табл. 1.

тела на низкотемпературные ступени. По прохождении 250 порций раствора (около 800 лет при времени истечения одной порции 10^8 с) при заданном в модели дебите системы 10 кг/с, радиус рудного тела достигает 20 м, общая масса постройки равна 50 тыс. т, температура поверхности – 25° .

Главными факторами осадконакопления являются падение температуры, рост pH и окислительного потенциала раствора, возникающие при смешении гидротермального флюида с холодной субщелочной окислительной морской водой. Градиен-

ты этих параметров, возникающие в зоне рудоотложения при постепенном разбавлении раствора по мере удаления от устья источника, приводят к придонной дифференциации гидротермальных компонентов. В приустьевой зоне отлагается железо-кремнистый материал, тогда как марганец накапливается в периферийной части, где флюид максимально разбавлен морской водой. Зональность рудного тела сохраняется на протяжении всего периода жизнедеятельности гидротермальной системы: вновь поступающие порции флюида растворяют и переотлагают марганцевые минералы во внешние части постройки.

ВЕРИФИКАЦИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для верификации результатов моделирования использовались данные по минеральным ассоциациям апобазальтовых метасоматитов, составу и свойствам гидротермального флюида, основанные на природных наблюдениях и результатах экспериментального моделирования взаимодействия разогретой морской воды с базальтами, а также данные по строению и составу марганцеворудных залежей, известных в пределах вулканогенных толщ складчатых поясов континентов и областей гидротермальной активности в современном океане.

Результаты моделирования метасоматических преобразований базальтов соответствуют как по набору минералов, так и по составу промежуточных членов изоморфных рядов природным данным, известным по материалам глубоководного бурения в областях активной гидротермальной деятельности [6, 8, 10, 16] и изучения гидротермального изменения пород древних офиолитовых поясов [11, 20]. На большинстве природных объектов установлены минеральные ассоциации цеолитовой фации (смешанослойные хлорит-сметиты, тальк, кальцит, магнезит, кварц, цеолиты, гидроксиды железа, гематит) и зеленосланцевой фации (хлорит, актинолит, эпидот, альбит, кварц, сульфиды, цеолиты), сменяющие друг друга с глубиной.

Наиболее сложным является вопрос о форме вхождения марганца в состав метасоматитов. По всей видимости, максимальное обогащение марганцем растворов при флюидодоминирующем режиме можно считать отвечающим реальности. Это согласуется с данными экспериментов по выщелачиванию марганца морской водой из базальтов при флюидодоминирующем режиме [17–19] и расчетами баланса элементов при метасоматозе верхней части океанической коры [16]. Однако содержания растворенного марганца при порододоминирующем режиме вероятно завышены. В природных метасоматитах этой области марганец фиксируется в составе изоморфных фаз (хлоритов, амфиболов) [6, 8, 16], однако при расчете мо-

дели Mn-содержащие хлориты оказались неустойчивы. Причиной этому является, вероятно, несогласованные термодинамические данные для крайнего Mn-хлорита. В отношении поведения других компонентов в модельных расчетах достигнуто хорошее соответствие экспериментальным и природным данным.

Влияние соотношения реагирующих породы и морской воды на состав формирующегося флюида впервые было отмечено Дж. Сейфредом и Дж. Бишоффом [18], экспериментально установившими, что металлы наиболее эффективно извлекаются при флюидодоминирующих условиях. В последующих экспериментах было определено, что смена режимов взаимодействия связана с исчерпанием магния в растворе и граница, на которой это достигается, соответствует значению отношения морская вода–порода (В/П) $\approx 50/1$ [15]. В термодинамических расчетах принято использовать обратную величину, соответственно, в этом формате граница будет соответствовать значению П/В ≈ 0.02 . Именно эта величина получена как граничная между флюидо- и порододоминирующими условиями в рассчитанных моделях.

Общей особенностью гидротермальных отложений современных океанов является тесная ассоциация железо-кремнистых и марганцевых залежей, причем на детально исследованных объектах отмечается их зональность: Fe-Si-материал – у устья источника и Mn-минерализация – в кровельных частях [2]. Большинство исследователей древних гидротермально-осадочных марганцевых месторождений также отмечают тесную ассоциацию рудных залежей с железо-кремнистыми породами: часто марганцевые руды сменяют такие породы в вертикальном и/или латеральном направлении, на некоторых месторождениях описываются гидротермальные изменения подстилающих вулканитов, а также жильные Fe-Si-тела [7]. Эти особенности свидетельствуют о протекании процессов придонной дифференциации гидротермального вещества в обстановке градиента температуры, окислительного потенциала и кислотно-щелочных свойств среды. Этот вывод доказывается экспериментальными [13] и расчетными [1] данными, согласно которым соединения железа менее растворимы, чем фазы марганца, – и при любых условиях из растворов, содержащих оба металла, минералы железа отлагаются раньше марганцевых фаз. Термодинамическое моделирование также выявило указанную последовательность отложения гидротермального вещества.

Минеральная форма осаждения рудных компонентов зависит от физико-химических свойств и условий разгрузки гидротермального раствора. Для океанских марганцеворудных отложений наиболее типичны тодорокит, бернессит и аморфные Mn-оксигидроксиды, а в составе железо-

кремнистой части преобладают аморфные кремнезем и Fe-оксигидроксиды, гетит, иногда гематит и нонтронит. Различия в минеральных формах отложения рудных элементов в модельных расчетах и океанических объектах связаны, с одной стороны, с вариациями придонных обстановок, а с другой – с ограниченностью термодинамических данных, не позволяющей включить в рассматриваемую систему аморфные оксигидроксидные фазы и Fe^{III}-содержащие смектиты. В океанических системах отложение железистых смектитов наблюдается при разгрузке растворов в толщу осадков [2, 9, 14], в модели же предполагается смешение на открытом участке дна. Кроме этого, в расчетах равновесия не может быть учтена скорость кристаллизации, и поэтому метастабильные аморфные фазы, наблюдаемые в природных обстановках, в модельных расчетах не образуются

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическое моделирование гидротермально-осадочного рудообразования показало, что при любых *P-T-X*-параметрах конвективной системы, формирующиеся гидротермальные растворы обогащены марганцем, но его осаждение в приустьевой зоне возможно только в низкотемпературных окислительных условиях. В качестве обобщающей термодинамической модели формирования приустьевых марганцеворудных построек, выбрана модель с исходными параметрами:

нисходящая ветвь – $T_{\max} = 275^{\circ}\text{C}$, $P = 500$ бар;
 $\sum(P/V_i)_{\max} < 0.02$;

восходящая ветвь – $T = 250 \pm 175^{\circ}\text{C}$, $P = 250$ бар;

зона рудоотложения – $T_{\text{исп}} = 150^{\circ}\text{C}$, $P = 250$ бар.

Результаты расчета этой модели сводятся к следующему:

1. Нисходящая ветвь системы характеризуется флюидодоминирующим режимом взаимодействия морской воды с базальтами. По породам формируется метасоматическая ассоциация цеолитовой фации (Mg-хлорит, ангидрит, гематит, кварц, каолинит (пирофиллит) \pm пиролюзит, магнезит).

2. В подрудном пространстве формируется ассоциация кварца с ангидритом.

3. Гидротермальный раствор имеет кислую реакцию ($\text{pH}_{25} \approx 2.5\text{--}3.5$), окислительные свойства ($a_{\text{H}_2} < 10^{-9}$) и богат рудными компонентами: содержания железа достигают $0.n\text{--}1.n$ ммоль/кг (главная форма FeOHCl₂⁻), марганца – $0.n$ ммоль/кг (главная форма MnCl⁺), кремнезема – до 10 ммоль/кг (в форме H₄SiO₄⁰). Флюид практически лишен магния и алюминия, а по содержанию натрия, калия, кальция и углерода близок к исходной морской воде.

4. На океаническом дне при смешении гидротермального флюида с морской водой формируется рудоносная постройка, в приустьевой зоне которой отлагается кварц и гематит, а марганец нака-

пливается в периферийной части в виде пиролюзита. Зональность рудного тела сохраняется на протяжении всего периода жизнедеятельности гидротермальной системы.

Автор выражает глубокую благодарность доктору геол.-мин. наук профессору Д.В. Гричуку за предоставление авторских программ и ценные консультации.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проект 08–05–00415).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гарелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
2. Гидротермальный рудогенез океанского дна / Ю.А. Богданов, А.П. Лисицын, А.М. Сагалевич, Е.Г. Гурвич М.: Наука, 2006. 527 с.
3. *Гричук Д.В.* Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 304 с.
4. *Гричук Д.В., Абрамова Е.Е., Тутубалин А.В.* Термодинамическая модель субмаринного рудообразования в реиклинговой гидротермальной системе // Геология рудных месторождений. 1998. № 1. С. 3–19.
5. *Гричук Д.В., Борисов М.В.* Термодинамическая модель гидротермальной системы в океанической коре // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270, № 2. С. 424–427.
6. *Курносков В.Б.* Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения. М.: Наука, 1986. 252 с.
7. *Старикова Е.В., Брусницын А.И., Жуков И.Г.* Палеогидротермальная постройка марганцевого месторождения Кызыл-Таш, Южный Урал: строение, состав, генезис. СПб: Наука, 2004. 230 с.
8. *Alt J.C., Laverne C., Muehlenbachs K.* Alteration of the upper oceanic crust: mineralogy and processes in DSDP hole 504B, leg 83 // Initial Reports of Deep Sea Drilling Project. 1985. V. 83. P. 217–248.
9. *Corliss J.B., Lyle M., Dymond J., Crane K.* The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos Rift // Earth Planet. Sci. Lett. 1978. V. 40. P. 12–24.
10. *Gillis K.M.* Controls on hydrothermal alteration in a section of fast-spreading oceanic crust // Earth Planet. Sci. Lett. 1995. V. 134, № 3/4. P. 473–489.
11. *Gregory R.T., Taylor H.P.* An oxygen isotope profile in a section of Cretaceous oceanic crust, Samail ophiolite, Oman: evidence for $\delta^{18}\text{O}$ buffering of the ocean by deep (>5 km) seawater-hydrothermal circulation at mid-ocean ridges // J. Geophys. Res. 1981. V. 86. P. 2737–2755.
12. *Holland T., Powell R.* An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest // J. Metamorphic Geology. 1998. V. 16. P. 309–343.
13. *Krauskopf K.B.* Separation of manganese from iron in sedimentary processes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1957. V. 12. P. 61–84.
14. *Lalou C.* Genesis of ferromanganese deposits: hydrothermal origin // Hydrothermal processes at seafloor spreading centers. New York: Plenum Press, 1983. P. 503–534.

15. *Mottl M.J., Seyfried W.E.* Sub-seafloor hydrothermal systems: rock–vs. seawater dominated // *Seafloor spreading centers: hydrothermal systems* / Eds. P.A. Rona and R.P. Lowell. 1980. P. 66–82.
16. *Ridley W.I., Perfit M.R., Jonesson I.R., Smith M.F.* Hydrothermal alteration in oceanic ridge volcanoes: A detailed study at the Galapagos Fossil Hydrothermal Field // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58, № 11. P. 2477–2494.
17. *Rosenbauer R.J., Bischoff J.L.* Uptake and transport of heavy metals by heated seawater: A summary of the experimental results // *Hydrothermal processes at seafloor spreading centers.* New York: Plenum Press, 1983. P. 177–197.
18. *Seyfried W.E., Bischoff J.L.* Hydrothermal transport of heavy metals by seawater: The role of seawater/basalt ratio // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1977. V. 34, № 1. P. 71–77.
19. *Seyfried W.E., Mottl M.J.* Hydrothermal alteration of basalt by seawater under seawater-dominated conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1982. V. 46, № 6. P. 985–1002.
20. *Spooner E.T.C., Beckinsale R.D., Fyfe W.S., Smewing J.D.* O¹⁸ enriched ophiolitic metabasic rocks from E. Liguria (Italy), Pindos (Greece), and Troodos (Cyprus) // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1974. V. 47. P. 41–62.

Рецензент К.П. Савельева

Thermodynamic model of a hydrothermal-sedimentary manganese ore genesis

E. V. Starikova

Saint-Petersburg State University

The results of a thermodynamic modelling of hydrothermal manganese ores formation in convective hydrothermal systems are summarized. The investigation was carried out using the multiwave flowing stepped reactor method by GRDEP program. Formation of ore-bearing solutions occurs at seawater-basalt interaction under seawater-dominated conditions that promote to generation of zeolitic metasomatic association. The equilibrium hydrothermal solution has low pH values ($\text{pH}_{25} \approx 2.5\text{--}3.5$), oxidizing properties ($a_{\text{H}_2} < 10^{-9}$) and is enriched by ore components: iron up to $0.n\text{--}1.n$ mmol/kg as FeOHCl^{2-} mainly, manganese – $0.n$ mmol/kg as Mn-Cl^+ mainly, silicon – up to 10 mmol/kg as H_4SiO_4^0 mainly. Forming of ore minerals on the sea bottom is realized due to mixing of hydrothermal solutions with cool subalkaline oxidizing seawater. Gradients of these parameters appearing in precipitation zone under gradual dilution of hydrothermal solution by seawater towards from spring mouth results in differentiation of ore components and zonal ore body forms. In the internal parts of ore body mainly iron and silica precipitate (quartz and hematite), while manganese (pyrolusite) accumulates only in most oxidized external parts of a construction. The zonation of ore body keeps during all period of hydrothermal activity.

Key words: manganese ore-genesis, thermodynamic model, hydrothermal-sedimentary ore-formation.