

Оливин и сульфид-содержащие породы как генераторы восстановленных флюидов в системе С-О-Н в близосолидных условиях.

Симакин А.Г.^{1,2}, Шапошникова О.Ю.¹, Салова Т.П.¹, Некрасов А.Н.¹, Исаенко С.И.³

¹ИЭМ РАН, salova@iem.ac.ru, ²ИФЗ РАН, simakin@ifz.ru,

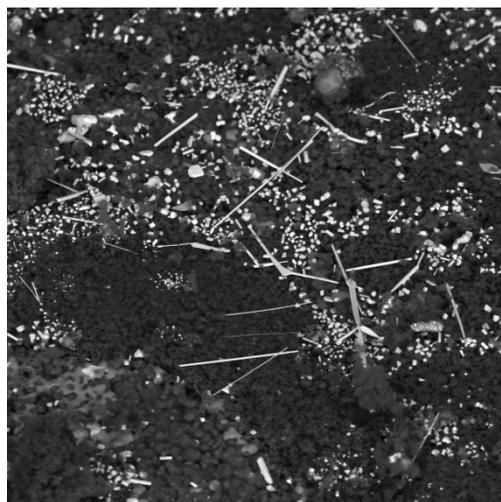
³ИГ УрО РАН (Сыктывкар) s.i.isaenko@gmail.com

Летучесть кислорода, наряду температурой и давлением, диктует растворимость рудных компонентов во флюидно-магматических рудных системах. Основные компоненты флюида: вода и углекислота – являются сильными окислителями. Причем при дегазации выделяются именно H₂O и CO₂, поскольку даже при низкой летучести кислорода (малой величине отношения Fe³/Fe_t) восстановленные компоненты системы С-О-Н, такие как СО, СН₄, Н₂, имеют малую растворимость в расплавах. Вода и углекислота также образуются при декарбонатизации и дегидратации, как при контактном, так и региональном метаморфизме. Окисленные компоненты флюида при субсолидных температурах реагируют с кумулюсными минералами, содержащими закисное железо, и восстанавливаются. Наибольшую активность в ред-окс реакциях проявляют оливин и сульфиды.

Нами экспериментально исследованы реакции оливина и пирротина с флюидом состава CO₂-H₂O при T=950°C и P=200 МПа. Использовались флюиды с исходным содержанием CO₂ 90 и 50 мол.%. Опыты проводились по двухампульной методике. В малую ампулу помещался источник CO₂ – магнезит (MgCO₃) и гидромагнезит (Mg₅(OH)₂(CO₃)₄·H₂O), которые при нагревании до 600-650°C разлагаются с образованием периклаза и флюида. В большую ампулу помещались пирротин или оливин. В некоторых опытах использовалась флюидная ловушка из альбитового стекла. Экспериментальный флюид при 950°C захватывается в виде пузырей в альбите, что позволяет установить его состав методом Микро-Рамановской спектроскопии.

Изучение продуктов опытов показало, что при восстановлении водно-углекислого флюида образуются соединения трехвалентного железа: магнезио-феррит и магнетит. При этом CO₂ восстанавливается до СО, COS, а в присутствии воды до органических веществ. Вода восстанавливается до Н₂. Активными компонентами, которые реагируют с PGE и Au, являются СО, ненасыщенные углеводороды (этилен, ацетилен и др.), а также, возможно, органические вещества с функциональными группами С=О.

При реакции FeS с водно-углекислым флюидом образуется широкий спектр газообразных веществ. На Рамановских спектрах флюидных включений в альбитовой ловушке идентифицированы: CO₂, СО, H₂S, C₂H₄, C₂H₂, C₂H₆, эфиры и оксалаты. Высокие концентрации углеводородов в платиноносном рифе Довырена отмечены Конниковым и др (Konnikov et al., 2000).



50 мкм

Рис.1 Тетраферроплатина (удлиненные кристаллы), осажденная на периклазе из флюида, образовавшегося при реакции FeS и CO₂ в платиновой ампуле.

При реакции FeS и существенно углекислого флюида образуются CO и CO₂. Соединений серы (COS и CS₂) во флюиде не обнаружено несмотря на то, что эти компоненты образуются при разложении пирротина. В связи с высокой халькофильностью платины сера из флюида связывается в виде сульфида PtS, растворенного в FeS. Измеренная концентрация CO во флюиде достигает 13 мол.%, что близко к пределу буфера CCO при 950°C и P=200 МПа. Высокое содержание CO обеспечивает высокую растворимость платины из стенок ампулы. На оксидной матрице из флюида кристаллизуется тетраферроплатина, а в альбитовой ловушке изоферроплатина и сплавы с меньшим содержанием железа.

При реакции оливина и углекислого флюида образуется шпинель с высоким содержанием магнезиоферрита, в котором наблюдается повышенное содержание платины. Магнезиальность оливина растет с Fo₈₈ до Fo₉₆, глубина проработки флюидом за 2 часа эксперимента составляет около 40 мкм. Полученные экспериментальные данные подтверждают наши термодинамические оценки протекания реакции оливина и пирротина с флюидом CO₂-H₂O (Simakin et al., 2019a).

По нашим данным растворимость платины при P=200 МПа и T=950°C во флюиде CO-CO₂ составляет порядка 140 ppm. Растворимость возрастает до нескольких тысяч ppm при добавлении малых количеств воды, видимо, за счет образования смешанных органокарбонильных соединений. При этом следует отметить, что высокая растворимость ЭПГ и золота во флюиде и расплавах в катионной форме также наблюдается и при высокой летучести кислорода. При этих условиях наибольшую растворимость имеют комплексы ЭПГ с галогенами и золота с HS⁻. В связи с этим в природных ультраосновных интрузиях, в которых происходит восстановление флюида CO₂-H₂O, в различных зонах с контрастной fO₂, могут быть проявлены различные механизмы переноса ЭПГ.

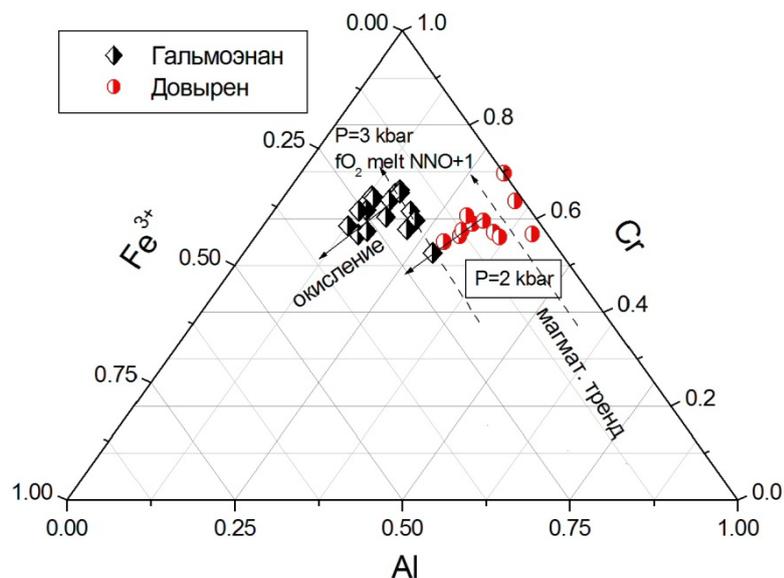


Рис.2 Вариации составов шпинелей в мафит-ультрамафитовых массивах Гальмоэнан (по Сидоров и др., 2004) и Довырен (по Simakín et al., 2019a) связанные с кристаллизационной дифференциацией и субсолидным окислением при реакции с флюидом.

Классическим природным примером восстановления водно-углекислого флюида оливином может служить платиноносный мафит-ультрамафитовый массив Гальмоэнан (Корякия). Глубина его становления оценивается в 7-10 км по составу амфибола по данным (Batanova et al., 2005). Летучести кислорода при становлении этого интрузива оценивается с помощью шпинель-оливинового оксотермометра в широком диапазоне от НМ до QFM-0.5 (Сидоров и др., 2004), т.е. в диапазоне, который характеризует продукты реакции флюида состава $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ с оливином по нашим расчетам (Simakín et al., 2019a). Петрологически протекание этой реакции выражается в формировании «черных дунитов» (Мочалов, 2013), т.е. дунитов с оливином, проросшим хромистым магнетитом, хромшпинелью и другими минералами. Окисленное железо оливина выделяется как в виде хромсодержащего магнетита, так и увеличивает содержание магнетитового минала в шпинели (например, по данным Сидорова и др., 2004). CO , являющийся наиболее активным компонентом флюида, образует летучие, хорошо растворимые карбонилы платиноидов, а также смешанные соединения ЭПГ с CO и другими лигандами, например, хлором. Они участвуют в переотложении этих металлов и образовании интерметалидов, преимущественно изоферроплатины и в меньшем количестве тетраферроплатины и др. Возможность образования этих соединений из флюида показана нами экспериментально. Полученные экспериментальные данные позволяют развивать модели месторождений, в которых ЭПГ присутствуют в виде интерметалидов. К таким месторождениям относятся кольцевые интрузивы Урало-Аляскинского типа, щелочно-ультраосновные (Кондер), платиноносные рифы в расслоенных ультрабазит-базитовых интрузиях (Бушвельд, Довырен). Для количественного моделирования посткумуляусных процессов необходимы, прежде всего, новые экспериментальные данные по растворимости ЭПГ и золота в восстановленных флюидах системы C-O-H , в настоящее время крайне малочисленные (Simakín et al., 2019b)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-05-00597

Мочалов А.Г. Модель происхождения минералов платиновой группы в габбро-пироксенит-дунитовых кумулятивных комплексах Корякского нагорья (Россия) // Геология Рудных Месторождений. 2013. Том 55. №3. С. 171–188.

- Сидоров Е.Г., Осипенко А.Б, Козлов А.П., Костянов А.И. Хромитовая минерализация в породах мафит-ультрамафитового массива, Корякия (Россия) // Геология Рудных Месторождений. 2004. Том 46. №3. С. 235-252.
- Batanova V.G., Pertsev A.N., Kamenetsky V.S., Ariskin A.A., Mochalov A.G. and Sobolev A.V. Crustal Evolution of Island-Arc Ultramafic Magma: Galmoenan Pyroxenite–Dunite Plutonic Complex, Koryak Highland (Far East Russia) // J. of Petrology. 2005. Vol. 46. No.7. P. 1345–1366.
- Konnikov E.G., Meurer W.P., Neruchev S.S., Prasolov E.M., Kislov E.V., Orsoev D.A. Fluid regime of platinum group elements (PGE) and gold-bearing reef formation in the Dovyren mafic-ultramafic layered complex, eastern Siberia, Russia // Mineralium Deposita. 2000. Vol.35: P. 526-532.
- Simakin A.G., Kislov E.V., Salova T.P., Shaposhnikova O.Yu., and Nekrasov A.N. Reduced CO₂ Fluid as an Agent of Ore-Forming Processes: A Case Study of Dolomite-Replacement Skarns at the Yoko-Dovyren Massif // Petrology. 2019a. Vol. 27, No.1, P. 1–16.
- Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I., Kogarko L.N. and Tyutyunnik O.A. Gold Solubility in Reduced Carbon-Bearing Fluid // Geochemistry International. 2019b. Vol. 57. No.4. P. 400–406.