

Магматогенные флюиды: особенности состава и металлоносности

Борисенко А.С., Боровиков А.А., Павлова Г.Г.

Институт геологии и минералогии СО РАН, г.Новосибирск, Россия

borisenko@uiggm.nsc.ru, borovik@uiggm.nsc.ru, pavlova@uiggm.nsc.ru

Magmatogene fluids: special features of composition and metal-bearing capacity

Borisenko A.S., Borovikov A.A., Pavlova G.G.

Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia

borisenko@uiggm.nsc.ru, borovik@uiggm.nsc.ru, pavlova@uiggm.nsc.ru

Summary. Fluid and melt inclusions in minerals from magmatic rocks and associated ores and metasomatites were studied. Based on the results obtained as well as on experimental data, possible evolution trends are considered for the phase composition of magmatogene fluids separating from granitoid and basic melts at different depths. Three types of fluids have been recognized according to their composition and phase state, which differ in metal contents: (1) homogeneous supercritical, (2) heterophase «oxidized» and «reduced», and (3) «dry», essentially gaseous. Heterophase fluids are shown to have the highest metal-bearing capacity; their ore element complex is determined by the geochemistry of the ore-magmatic system. The obtained composition data evidence different metal-bearing capacity of the gas and water-salt phases of magmatogene fluids. It is shown that the high metal-bearing capacity of these fluids are due to their heterophase state, the high extraction capacity of each their component, dynamics and high temperature of fluid separation from melts (>700 °C), and high concentrations of ore elements in the original ore-bearing melts.

Анализ имеющихся данных изучения вулканических газов, расплавных и флюидных включений в минералах магматических пород показал, что при соответствующих *PT*-параметрах от магматических расплавов отделяются разные по составу и фазовому состоянию флюиды: 1) гомогенные надкритические ($H_2O > MeCl_n$, CO_2 , N_2 , SO_2 , H_2S , CH_4); 2) гетерофазные, представленные водно-солевой фазой (рассол, расплав-рассол или солевой расплав) и обособленной парогазовой фазой; 3) сухие существенно газовые (CO_2 , N_2 , CH_4 , H_2S и др.).

В близповерхностных условиях при низких давлениях от расплавов отделяются гомогенные надкритические флюиды (вулканические газы), хорошо изученные в районах современной вулканической деятельности (Башарина, 1961; Меняйлов и др., 1977; Набоко, 1980; Федотов, 1984; Bernard, 1985; Gemmell, 1987; Symonds et al., 1987, 1994; Le Guern, 1988; Taran et al., 1995, 2000). Для большинства районов фумарольные и эруптивные вулканические газы состоят на 80-96 % из паров H_2O , в меньших количествах присутствуют CO_2 (0,3-8 %), соединения серы H_2S и SO_2 (до 3 %), HCl (0,1-3 %), HF (0,01-0,4 %) и другие. Содержание солевых компонентов обычно невысокое 2,5 %. Для некоторых вулканов, например Этна, в составе вулканических газов преобладают CO_2 (до 34 %) и соединения серы (до 48 %). При охлаждении и конденсации таких газов образуются кислые растворы с обособленной газовой фазой.

Магматические очаги гипабиссального уровня генерируют гетерофазные флюиды, представленные фазой высококонцентрированных растворов или расплавов-рассолов (кристаллофлюидные включения) и парогазовой фазой (H_2O , CO_2 , N_2 , H_2S , CH_4 и др.) (Бакуменко, Косухин, 1970; Коваленко и др., 1986; Реддер, 1970, 1987; Возняк, Квасница, 1988; Наумов и др., 1990; Борисенко и др., 1997; Reif, 1997; Рейф, Ишков, 2003). Генерация таких гетерофазных флюидов происходит уже на магматическом этапе, что доказывается наличием комбинированных расплавных включений, содержащих в переменных количествах силикатное стекло, водно-солевою и существенно парогазовую

фазы, что указывает на существование в расплаве, из которого кристаллизовались магматические породы, капель высокоплотного водно-солевого раствора или расплава-рассола и пузырьков малоплотной газовой фазы (Рейф, 1984, Davidson and Kamenetsky, 2007). Такие расплавы имели микроэмульсионное состояние и содержали суб-микронные пузырьки гетерофазных флюидов, что весьма важно для интенсивной экстракции из расплава рудных компонентов (Доровский, 2004). На том же уровне от расплавов могут отделяться субкритические гомогенные флюиды, содержащие невысокие концентрации солевых компонентов (10 ± 5 мас.%) (Williams-Jones, Heinrich, 2005). По мере продвижения их к поверхности и снижения давления такие флюиды становились гетерофазными за счет конденсации высокоплотной водно-солевой фазы и обособления низкоконцентрированной парогазовой фазы. В зависимости от *PT*-условий, плотность и концентрация солей в сосуществующих газовой и водно-солевой фазах магматического флюида существенно меняются. При миграции гетерофазных магматогенных флюидов за пределы магматического очага магматогенные флюиды остаются гетерофазными, и лишь в области влияния холодных метеорных вод происходит резкое снижение их концентрации за счет разбавления слабосолеными экзогенными водами. В некоторых случаях наблюдается частичная гомогенизация изначально гетерофазных магматогенных флюидов за счет конденсации H₂O парогазовой фазы при понижении температуры и разбавления образующимся конденсатом водно-солевой фазы. Такое саморазбавление магматогенных флюидов прослеживается по вертикали и латерали на многих оловорудных месторождениях (Борисенко и др., 1997; Jackson et al., 1977; Durisova et al., 1979; Sugaki et al., 1988).

Гетерофазные магматические флюиды установлены для рудно-магматических систем разного геохимического профиля и связанных с магматическими комплексами разного состава: Sn-W (Ag) (Реддер, 1987; Sugaki et al., 1988; Heinrich et al., 1992, 1999; Борисенко и др., 1996, 1997; Aude' tat et al., 2000 a,b; Ho Il et al., 2000; Kamenetsky et al., 2002), Cu-Mo (Au)-порфириновых (Реддер, 1987; Bodnar, 1995; Ulrich et al., 1999; Heinrich et al., 1999), Cu-Ni-Pt в расслоенных базитовых интрузиях (Ballhaus, Stumpfl, 1986; Zhitova et al., 2004; Hanley et al., 2005a,b; Житова и др., 2006), карбонатитовых (Андреева, 2000; Pанина, 2005), пегматитовых (Рейф, Ишков, 2003) и других.

Изучение состава флюидных и расплавных включений современными инструментальными методами (LA-ICP-MS, рентгеноспектральный микрозонд, ионный микрозонд, КР-спектроскопия и др.), а также результаты исследования вулканических газов позволили получить данные о геохимических особенностях и металлоносности магматогенных флюидов, характеризующихся разными уровнями генерации и различающихся по фазовому состоянию (Наумов, Шапенко, 1980, 1984; Roedder, 1984; Наумов и др., 1988; Heinrich et al., 1992; Рейф и др., 1992; Borisenko et al., 1997, 1999, 2001, 2003; Ulrich et al., 1999, 2001, 2002; Aude' tat et al., 2000a,b; Андреева, 2000; Рейф, Шишков, 2003; Смирнов и др., 2003; Reif et al., 2004; Zhitova et al., 2004, 2006; Прокофьев и др., 2005; Hanley et al., 2005a,b; Панина, 2005).

На основании этих данных выделенно два типа гетерофазных магматогенных флюидов – окисленные и восстановленные, существенно отличавшихся по составу макро- и микрокомпонентов и физико-химическим параметрам (редокс-потенциал, pH и т.д.), что определяло их разную способность к экстракции тех или иных рудных компонентов при отделении флюидов от расплавов и взаимодействии в системе флюид порода за пределами магматического очага.

Гетерофазные восстановленные магматогенные флюиды типичны для Sn-W-Ag (Борисенко и др., 1997; Heinrich et al., 1999; Aude' tat et al., 2000a,b), Au-скарновых (Au-Cu-As), Au-As геохимических типов и некоторых Cu-Ni-Pt (м-ния Седбери, Чинейское) (Zhitova et al., 2004; Hanley et al., 2005b) и карбонатитовых (м-ние Карасуг, Улатай-Чоз) рудно-магматических систем. Они характеризуются:

1) высокими концентрациями солевых компонентов в водно-солевой составляющей (40-95 мас.%) и преимущественно CH₄-N₂ или CO₂-N₂-CH₄ составом газов;

2) среди солевых компонентов резко преобладают хлориды Na, Fe, K, Mn, Ba и иногда карбонаты;

3) водно-солевая фаза гетерофазных флюидов этого типа отличалась достаточно низкими значениями редокс-потенциала, о чем говорит присутствие во включениях двухвалентного железа (кристаллогидраты FeCl_2) и CH_4 ;

3) парогазовая составляющая содержала невысокие концентрации солевых компонентов (<7-10 мас.%), среди которых установлены NaCl, KCl, CsCl, а в составе газов преобладала CO_2 ($\text{CO}_2 \gg \text{N}_2 > \text{CH}_4$);

4) значения редокс-потенциала парогазовой составляющей были заметно выше ($\text{CO}_2 > \text{CH}_4$), чем у водно-солевой фазы ($\text{CH}_4 > \text{CO}_2$).

Окисленные гетерофазные флюиды характерны для Cu-Мо-порфировых РМС, связанных с разными по составу магматическими комплексами (Наумов и др., 1995; Heinrich et al., 1999; Ulrich et al., 1999; Rusk et al., 2004; William-Jones, Heinrich, 2005), а также для некоторых типов Cu-Ni-Pt РМС, Au-скарновых (Au-Cu-Te тип), пегматитовых (Ермаковское Ве-месторождение) и карбонатитовых (Мушугай-Худук, Крестовое и др.) месторождений (Андреева, 2000; Panina, 2005). Особенностью таких флюидов является:

1) гетерофазное состояние - высококонцентрированный раствор или расплав-рассол и парогазовая фаза;

2) хлоридно-сульфатный состав и высокие концентрации солевых компонентов (40-70 мас.%) в водно-солевой фазе, в составе которой среди солевых компонентов преобладают хлориды Na, K, Fe, Mn, Ca, сульфаты Ca и Na, сульфиды, а состав газов представлен $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{H}_2\text{S}$;

3) окислительно-восстановительный потенциал таких растворов или расплав-рассолов отвечает значениям сульфид-сульфатного равновесия, о чем свидетельствует присутствие во включениях сульфидов (халькопирит, H_2S) и сульфатов (ангидрит, гипс), гематита, хлоридов двух- и трехвалентного железа и т. д.;

4) в газовой составляющей гетерофазных флюидов концентрация солевых компонентов не превышает 5-7 мас.%, а в составе газов преобладает $\text{CO}_2 > \text{N}_2 \gg \text{H}_2\text{S}$, редко отмечается метан;

5) газовая составляющая представлена более восстановленными флюидами (присутствие H_2S) относительно водно-солевой составляющей, значения Eh которой отвечают сульфат-сульфидному равновесию.

Для гетерофазных флюидов конкретных типов рудно-магматических систем установлено своеобразное распределение рудных компонентов между водно-солевой (кристаллофлюидные включения) и парогазовой (газовые включения) фазами. В составе последней в большей мере накапливаются Cu, Au, Ag, Bi (Cu-Мо-порфировые месторождения), Cu, Ag, Sb, As, Bi (Sn-W месторождения), Be (F-Be месторождения), Cu, Ag, Bi (для Cu-Ni-Pt месторождений), а в водно-солевой фазе Fe, Mn, Zn, Sn, W, Mo, Ni и другие элементы. Причем накопление Cu и As в газовой составляющей гетерофазных флюидов устанавливается вне зависимости от типа РМС и окисленности-восстановленности флюидов, преимущественное накопление Au в газовой фазе характерно в основном для окисленных (Cu-Мо-порфировые и Au-скарновые РМС), а Sb, Ag, Bi – для восстановленных флюидов (Heinrich et al., 1999; Ulrich et al., 1999, 2001; Borisenko et al., 2003; Landtwing et al., 2005). Коэффициент распределения этих элементов между газовой и водно-солевыми составляющими колеблется от 1 до 50, наибольшее значение установлено для Au на Cu-Мо(Au)-порфировом месторождении Грасберг (Ulrich et al., 1999). Это свидетельствует о разной металлоносности газовой и водно-солевой составляющих магматогенных флюидов, что при их отдельной миграции приводит к обособлению в пространстве разных по составу минеральных парагенезисов (или типов руд). Такая специализация состава и металлоносности водно-солевой и газовой фаз закладывается еще на магматическом этапе и определяется *TP*-параметрами их отделения от магматического расплава и его геохимическими особенностями.

Важным фактором металлоносности магматогенных флюидов является содержание рудных элементов в расплавах. Изучение распределения Cu в расплавных включениях в кварце гранит-порфиров колчеданно-полиметаллических (Симонов и др., 2005), Au-Ag, Cu-Mo-порфировых месторождений (Halter et al., 2005; Pavlova et al., 2005) показало, что содержание этого элемента в расплавах достигало весьма высоких значений: 0,1-1,2 мас.% (колчеданно-полиметаллические м-ния до 1,2 мас.%), Au-Ag - 0,4 мас.%, Cu-Mo-порфировые . 0,4-0,9 мас.%. Причем наиболее высокие концентрации Cu устанавливаются в расплавах включений дорудных гранит-порфиров или эффузивных пород, в синрудных или пострудных образованиях они существенно ниже (Симонов и др., 2005; Гаськов и др., 2006; Halter et al., 2002, 2005). Это указывает на то, что на определенном этапе эволюции рудогенерирующего магматического очага расплавы теряют значительную часть меди, выносимую флюидной фазой.

Таким образом, проведенные исследования и обзор имеющихся литературных данных по составу и металлоносности магматогенных флюидов позволяют сделать следующие выводы:

1. Отделяющиеся от магматических расплавов флюиды на разных уровнях глубинности существенно отличаются по фазовому состоянию: гомогенные надкритические (близповерхностный уровень), гетеро-фазные (гипабиссальный уровень генерации) и гомогенные газовые флюиды (глубинные нижнекоровые и мантийные).

2. На всех уровнях генерации выявляются два типа магматогенных флюидов, отличающихся значениями редокс-потенциала: окисленные и восстановленные.

3. Наиболее высокометаллоносными являются гетерофазные флюиды. В них установлены высокие концентрации рудных компонентов: Fe, Mn (до $n \cdot 1-10$ мас.%), Zn, Be, Cu (до $n \cdot 0,1-1$ мас.%), Mo, Sn, Pb, As, Sb, Bi, W (до 0,01-0,1 мас.%), а также Ag, Au и других.

4. Для разных геохимических типов РМС устанавливается свой комплекс рудных элементов, отвечающих геохимическому профилю связанного с ними оруденения: Cu, Mo, Au, As, Zn для Cu-Mo- порфировых РМС; Cu, Sn, Ag, Bi, W, As для Sn-W-Ag РМС; Be, Mo, F, Zn для F-Be РМС; Cu, Ni, Fe, Cr для Cu-Ni-Pt магматических систем и т. д.

5. Важными факторами, определяющими высокую металлоносность магматических флюидов, являются: гетерофазное состояние флюидов и высокая экстракционная способность каждой из их составляющих (концентрированный раствор, расплав-рассол и парогазовая фаза) в отношении тех или иных комплексов рудных элементов; высокие температуры (>700 °С) отделения флюидов от расплавов, при которых коэффициент распределения рудных элементов между флюидом и расплавом составляет от 10 до 50; высокие концентрации рудных элементов в рудоносных расплавах, что достигается во флюидо- насыщенных остаточных расплавах (гранит-порфир, пегматиты); динамика отделения магматогенных флюидов от расплава и их фазовое состояние.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 06-05-64789, 07-05-00803, 08-05-00915), грантов Министерства образования и науки России (РНП. 2.1.1.702) и Президиума СО РАН 6.11.