

ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ,
МЕТОДИКА ИХ ПОИСКОВ И РАЗВЕДКИ

УДК 550.4:553.2.065:551.234(261-17)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ МИГРАЦИИ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКОГО ХРЕБТА

С.М. СУДАРИКОВ, М.В. ЗМИЕВСКИЙ

*Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»
199106, Россия, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21-я линия д.2; e-mail: zmievskiimv@gmail.com*

На основе анализа геологических и гидрогеохимических материалов рассмотрены вопросы формирования гидротермальных плюмов в придонных водах Срединно-Атлантического хребта. Исследованы формы водной миграции рудных элементов в гидротермальном растворе поля «Логачев» (14°45' с.ш.). Согласно термодинамическим расчетам авторами определены главные формы миграции цинка и меди в устье источника, восходящем и латеральном гидротермальном плюмах. Проведенный анализ позволил установить основные закономерности изменений форм миграции. В ближайшей перспективе знание о соотношении различных форм миграции даст возможность совершенствовать анализ растворов при помощи ион-селективных электродов, используемых при поисках гидротермальных плюмов в океане, усовершенствовать методику интерпретации данных гидрогеохимических исследований и повысить эффективность поисков.

Ключевые слова: Срединно-Атлантический хребет; гидротермальный раствор; формы миграции.

RESEARCH OF ORE ELEMENTS MIGRATION FORMS
IN THE HYDROTHERMAL SOLUTIONS OF THE MID-ATLANTIC RIDGE

S.M. SUDARIKOV, M.V. ZMIEVSKII

*National mineral resources university (Mining university)
199106, Russia, St Petersburg, 21st Line, 2; e-mail: zmievskiimv@gmail.com*

On the basis of geological and hydrogeochemical analysis, the issue of forming of hydrothermal plumes in Atlantic Ocean is considered. Forms of the ore elements migration in hydrothermal solutions of the Logachev vent field (14°45' N) were researched. According to thermodynamic calculations the main migration forms of zinc and copper were determined in the vent orifice, buoyant and lateral hydrothermal plumes. This analyses allowed establishing the main features of migration forms alteration. In the short term knowledge of migration forms correlation will give a possibility to improve solution analysis with ion-selective electrodes, which are used in hydrothermal plumes prospecting in the ocean, and also to improve a methodology of geochemical research data interpretation and, as the result, to increase a prospecting efficiency.

Keywords: Mid-Atlantic ridge; hydrothermal solution; migration forms.

Объект исследования

Первые высокотемпературные гидротермальные источники на океаническом дне были открыты в конце 1970-х гг., и с тех пор заметно повысился интерес к проблеме гидротермальной активности на дне Мирового океана в подвижных гидрогеологических областях (срединно-океанических хребтах, областях задугового спрединга и внутриплитных вулканах), в том числе на Срединно-Атлантическом хребте (САХ).

Интерес к исследованию гидротермальных источников связан с массивными залежами колчеданных руд, которые приурочены к таким источникам. Залежи обогащены Cu, Zn, Pb, Ag, Au, а также рядом редких химических элементов [1, 2, 7].

В 2012 г. между Россией и Международным органом по морскому дну ООН (МОД ООН) подписан контракт на проведение исследований с целью последующего освоения гидротермальных ресурсов участка САХ. В пределах этого сегмента хребта русскими исследователями открыто несколько гидротермальных полей, представляющих экономический интерес, и имеются предпосылки для увеличения ресурсной базы данного района [7]. Поиски новых гидротермальных полей в пре-

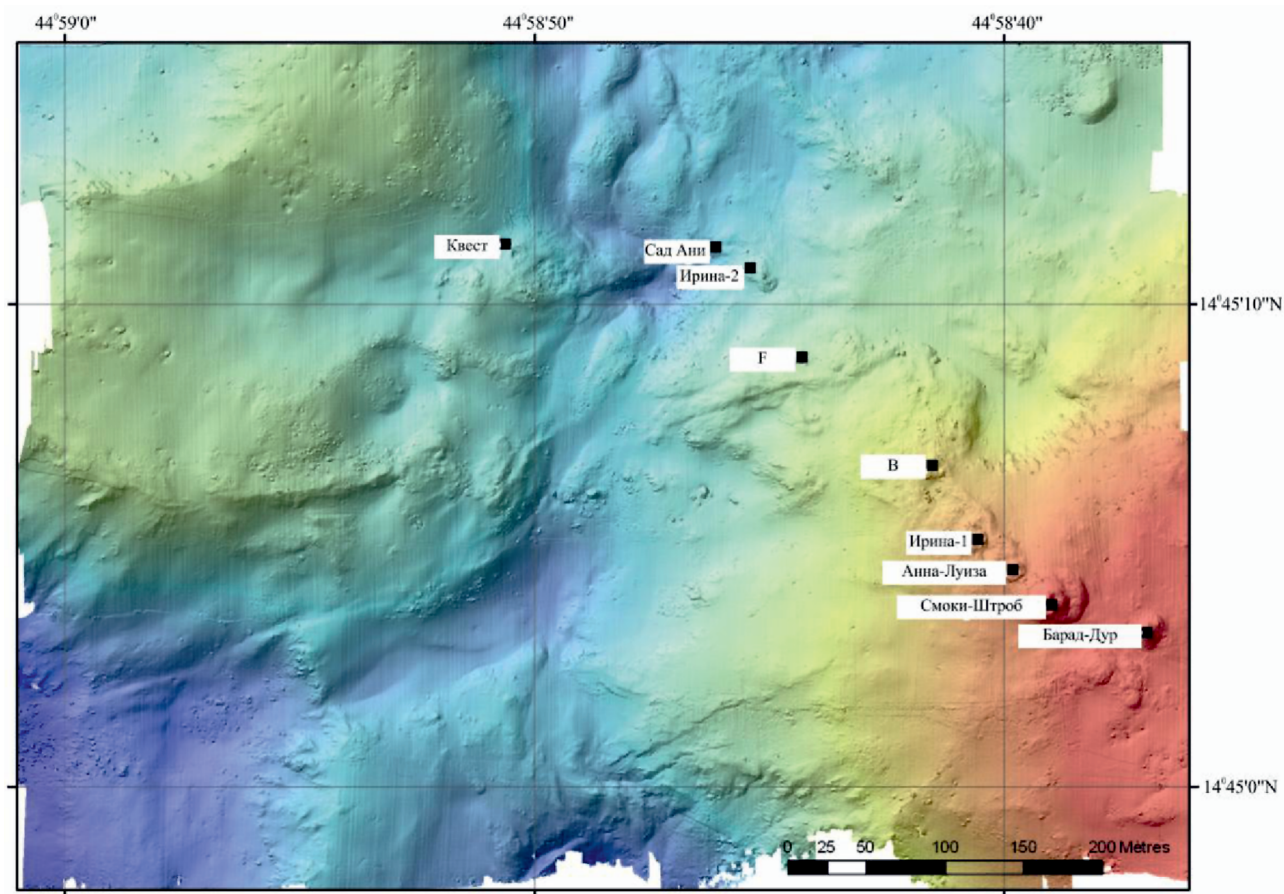
делах российского участка САХ продолжаются. Повышение эффективности поисковых работ с помощью совершенствования геохимических исследований весьма актуально.

Первым из открытых отечественными исследователями гидротермальных районов является поле «Логачёв» [2, 7, 8], рассматриваемое в предлагаемой работе (рисунок).

Гидротермальная метаморфизация состава океанической воды

В результате взаимодействия океанической воды с породами коры и верхней мантии из слабощелочной сульфатно-хлоридной магниевой-натриевой вода трансформируется в кислую восстановительную хлоридную кальциево-натриевую [1, 2, 7].

Часть химических элементов, например, магний и сульфат-ион полностью переходят в твердую или газообразную фазу, что установлено экспериментально в результате физического и термодинамического моделированием [5, 6]. Большинство элементов обогащает высокотемпературный гидротермальный раствор относительно океанической воды. При этом содержание металлов, участвующих в формировании гидротермальных залежей



Карта рельефа и положение основных гидротермальных источников поля «Логачёв»

(Cu, Fe, Mn, Zn, Pb), на порядки превышает их содержание в океанической воде [1, 2, 6—9]. Обратная метаморфизация гидротермальных растворов в процессе разгрузки на океанском дне отражается прежде всего в постепенном изменении соотношений форм миграции рудных компонентов.

Попадание в океан значительных количеств высокотемпературных вод приводит к образованию всплывающего потока — ореола рассеяния, называемого гидротермальным плюмом, который обладает аномальными значениями солёности, плотности, температуры и содержаний рудных элементов. Обычно плюм поднимается на 100—400 м (иногда до 700 м и выше) над поверхностью дна, где его плотность становится равной плотности окружающей воды. На этом уровне аномальные воды растекаются под влиянием придонных течений в горизонтальном направлении [2, 6—9].

Гидротермальный плюм является главным индикатором при поиске гидротермальной активности и сопутствующих сульфидных руд на дне Мирового океана.

Задачи и методы исследования

Основными методами обнаружения гидротермальных плюмов являются гидрофизический и гидрогеохимический [7]. В последнее время важным элементом гидрогеохимических методов становится изучение форм миграции элементов в гидротермальном растворе, которое необходимо для выявления условий формирования гидротермальных растворов, прогноза изменения их состава и характера металлоносности, оценки типа взаимодействия растворов с горными породами и минералами в пределах гидротермальной системы, количественной оценки масштабов и направленности этих процессов и возможности использования термальных вод в качестве гидроминерального сырья («жидких руд»). В ближайшей перспективе знание о соотношении различных форм миграции позволит усовершенствовать методику анализа растворов при помощи ион-селективных электродов, используемых при поисках гидротермальных плюмов в океане.

Расчёты форм миграции производились для Zn и Cu в конечном гидротермальном растворе и при его разгрузке во всплывающей и латеральной частях гидротермального плюма.

Исходные материалы

Исходные материалы получены С.М. Судариковым в экспедиции НИС «Атлантис» (2001 г.) в ходе гидрохимического опробования источников при погружении на обитаемом подводном аппарате «Элвин» [9] в зонах разгрузки «Ирина-2» и «Квест». Опробование гидротермальных плюмов проводи-

Состав конечного гидротермального раствора		
Элемент	мг/дм ³	моль/дм ³
Li	3,8	5,51 · 10 ⁻⁴
K	1650	0,042
Na	9800	0,42
Ca	1400	0,035
Fe	150	2,68 · 10 ⁻³
Mn	21	3,83 · 10 ⁻⁴
Cu	2	3,15 · 10 ⁻⁵
Zn	2,05	3,13 · 10 ⁻⁵
Co	0,041	6,96 · 10 ⁻⁷
Mo	0,088	9,18 · 10 ⁻⁷
Si	225	0,008
Cl	29110	0,82

лось в том же рейсе комплексом «Розетт» в процессе гидрофизических исследований (рисунок) [7]. Гидрохимические пробы анализировались методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского (Санкт-Петербург).

Для расчёта состава конечного гидротермального раствора было необходимо обработать имеющиеся данные с помощью анализа сопряжённых концентраций, основываясь на предположении об отсутствии сульфат-иона и магния в составе конечного гидротермального раствора [5]. Результаты обработки приведены в таблице.

Результаты и их обсуждение

Задача по расчётам форм миграции решалась, как термодинамическая задача. Термодинамические расчеты форм миграции химических элементов в природных водах основаны на использовании закона действующих масс в равновесных системах. При этом природные водные растворы, в том числе и подземные воды, условно относятся к равновесным системам (принцип частичных или локальных равновесий [5]). Общая схема расчётов представляет собой следующий алгоритм [3, 4].

Первым шагом в расчетах форм миграции является определение актуальных для системы форм переноса исследуемого химического элемента. Под «актуальными формами» здесь понимаются те формы переноса, которые предполагаются теоретически и для которых имеются термодинамические параметры (энтальпия, энтропия или энергия Гиббса), необходимые в последующих расчётах.

Исследуя конечный гидротермальный раствор, можно предположить, что в роли анионов могут выступать только Cl⁻ и OH⁻, причём, учитывая тип гидротермального раствора (pH = 3), можно допустить, что OH-лиганды будут угнетены или отсутствовать. Так, формы переноса Zn в конечном гид-

ротермальном растворе будут включать в себя свободную форму Zn^{2+} и хлоридные формы: $ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $ZnCl_3^-$.

Сумма всех форм переноса в растворах выражается формулой:

$$R [R^k] (RA_m^n)^{mn+k},$$

где R — концентрация элемента-комплексобразователя (эмпирически установленная концентрация) с зарядом k в незакомплексованной форме; A_m^n — лиганд (m — число ионов-лигандов с зарядом n); RA_m^{mn+k} — комплексный ион с суммарным зарядом $mn+k$.

Комплексное соединение характеризуется константой равновесия K , которая, согласно закону действующих масс и с учётом коэффициентов активности отдельных комплексных ионов, определяется, как:

$$K = \frac{[R^k] [A_m^n]^m}{[RA_m^{mn+k}]},$$

где k , $mn+k$ — коэффициенты активности ионов соответственно с зарядами k , n , $m+k$.

Коэффициенты активностей рассчитываются с помощью ионной силы раствора. Ионная сила раствора — это мера интенсивности электрического поля, создаваемого разноименными ионами в растворе. Её можно рассчитать по формуле:

$$I = \frac{\sum m_i Z_i^2}{2},$$

где m_i — моляльность; Z_i — заряд i -го иона в данном растворе.

С учётом величин ионной силы коэффициенты активности определяются согласно модели Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}},$$

где γ — коэффициент активности индивидуального иона; a — величина, зависящая от эффективного диаметра иона в растворе; A и B — константы, характеризующие растворитель при данных температуре и давлении.

Расчёт константы равновесия производится по следующим формулам:

$$G_T^0 = RT \ln K,$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

$$G_T^0 = rH_{298}^0 - T S_{298}^0,$$

где rH_{298}^0 , S_{298}^0 — энтальпия и энтропия реакции, определенные с помощью закона Гесса, как разни-

ца между стандартными энтальпией и энтропией продуктов реакции и исходных веществ.

Результаты расчётов форм водной миграции:

1) в конечном гидротермальном растворе: $[Zn^{2+}] = 57,81\%$, $[ZnCl^+] = 40,20\%$, $[ZnCl_2] = 1,99\%$, $[ZnOH^-] = 0,00\%$; $[Cu^{2+}] = 47,10\%$, $[CuCl^-] = 52,01\%$, $[CuCl_2^0] = 0,89\%$, $[CuOH^-] = 0,00\%$.

2) при разгрузке раствора (восходящий плюм): $[Zn^{2+}] = 46,28\%$, $[ZnCl^+] = 50,90\%$, $[ZnCl_2] = 2,63\%$, $[ZnOH^-] = 0,02\%$, $[ZnSO_4] = 0,17\%$; $[Cu^{2+}] = 35,47\%$, $[CuCl^-] = 60,56\%$, $[CuCl_2^0] = 0,65\%$, $[CuOH^-] = 0,19\%$, $[CuSO_4] = 3,13\%$.

3) в гидротермальном плюме: $[Zn^{2+}] = 36,21\%$, $[ZnCl^+] = 29,51\%$, $[ZnCl_2] = 4,22\%$, $[ZnOH^-] = 0,21\%$, $[ZnSO_4] = 29,85\%$; $[Cu^{2+}] = 40,33\%$, $[CuCl^-] = 40,58\%$, $[CuCl_2^0] = 2,58\%$, $[CuOH^-] = 1,61\%$, $[CuSO_4] = 14,90\%$.

Анализируя результаты расчётов можно понять, что миграция меди и цинка вверх по циркуляционной системе происходит с уменьшением доли свободной и хлоридной форм и с увеличением сульфатной и гидроксидной.

Наблюдаемые закономерности можно объяснить прежде всего изменением физико-химических условий миграции элементов на каждом из рассматриваемых этапов преобразований. Основными факторами миграции в гидротермальных растворах являются условия: $pH < 7$, $Eh < 0$, способствующие миграции в форме свободных ионов и хлоридных комплексов. В обогащённых кислородом придонных водах с повышением pH и Eh миграция идёт в виде сульфатной и гидроксидной форм компонентов раствора.

Следует отметить, что детальность проведённых исследований делает возможным наметить лишь общую тенденцию изменения состава плюмов в зоне гидротермальной разгрузки. Необходимо увеличить число ступеней преобразования состава гидротермальных растворов при их смешении с океанической водой, оценить влияние газовой составляющей (H_2S , O_2 и др.), соотношение смешивающихся растворов, состав образующейся твёрдой фазы и т. д. Выявление ведущих форм миграции рудообразующих элементов, подлежащих определению в гидротермальных плюмах, даст возможность усовершенствовать конструкцию ион-селективных датчиков для исследования микрокомпонентного состава придонных вод *in situ*. В результате при проведении гидрогеохимических поисков гидротермальных источников на океаническом дне по соотношению различных форм миграции в плюме можно будет судить, например, о расстоянии точки опробования до гидротермального источника. Это позволит усовершенствовать методику интерпретации данных гидрогеохимических исследований и повысить эффективность поисков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев С.И., Старицына Г.Н., Аникеева Л.И. и др. Геодинамика и рудогенез Мирового океана. СПб: ВНИИОкеангеология, 1999. 209 с.
2. Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалеви́ч А.М., Гурвич Е.Г. Гидротермальный рудогенез океанического дна. Институт океанологии им. П.П. Ширшова. М.: Наука, 2006. 527 с.
3. Булах А.Г., Кривовичев В.Г. Расчет минеральных равновесий. Л.: Недра, 1985. 183 с.
4. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Изд-во «Мир», 1968. 368 с.
5. Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Наука, 2000. 304 с.
6. Судариков С.М. Каминский Д.В. Особенности геохимии придонных вод в зонах разгрузки гидротермальных растворов срединно-океанических хребтов // Геохимия. 2010. № 3. С. 317–321.
7. Судариков С.М., Каминский Д.В., Наркевский Е.В. Гидротермальные ореолы рассеяния в природных водах Срединно-Атлантического хребта. СПб.: ФГУП «ВНИИ-океангеология им. И.С.Грамберга», 2014. 161 с.
8. Sudarikov S.M. Roumiantsev A.B. Structure of hydrothermal plumes at the Logatchev vent field, 14°45 N, Mid-Atlantic Ridge: evidence from geochemical and geophysical data // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2000. № 101. P. 245–252.
9. Sudarikov S.M., Zhirnov E. Hydrothermal Plumes along the Mid-Atlantic Ridge: Preliminary Results of the CTD Investigations During the DIVERS Expedition // InterRidge News. Tokyo. 2001. № 10 (2), P. 33–36.