

Флюидный режим формирования гидротермальных Ni-Co-As месторождений и участие аммиака в рудообразующем процессе

Боровиков А.А.¹, Лебедев В.И.², Борисенко А.С.¹, Павлова Г.Г.¹

¹*Институт геологии и минералогии СО РАН, г.Новосибирск, Россия*

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

²*Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, Кызыл, Россия.*

Fluid regime of the formation of hydrothermal Ni-Co-As deposits and the involvement of ammonia in ore-forming process

Borovikov A.A.¹, Lebedev V.I.², Borisenko A.S.¹, Pavlova G.G.¹

¹*Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia*

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

²*Tuvianian Institute for Exploration of natural resources, SB RAS, Kizil, Russia*

Summary. Physical-chemical parameters of ore-forming fluids of hydrothermal Ni-Co-As deposits have been studied. The reduced highly concentrated (28-38 wt%) chloride fluids containing N₂ and CH₄ and significant amount of ore-forming metals were involved in the formation of Ni-Co-As mineralization. The specific features of fluid regime were low temperatures (up to 40) and elevated pressures (700-300 bars) of mineral formation environment. The evolution of these parameters in vertical has been established by the example of the two unique Khovu-Aksy (Tuva) and Bu-Azzer (Morocco) deposits. The wavy increase in temperature of the ore-forming fluids and change in their redox potential occurred during ore deposition process which is characteristic for hydrothermal Ni-Co-As deposits. The He isotope data provide evidence of the involvement of high-temperature reduced magmatogenic fluids in the ore formation, at a certain stage of the development of hydrothermal systems at Ni-Co-As deposits, and their subsequent mixing with oxidized exogenous water. The ammonia occurrence in fluids at the Bu-Azzer deposit as well as the composition of gas phase containing N₂ and CH₄ suggest the presence of ammonia forms of nitrogen and their derivatives in ore-forming fluid.

По данным исследования флюидных включений прослежена эволюция физико-химических параметров (температура и давление, концентрация и состав макро- и микрокомпонентов) рудообразующих растворов двух уникальных месторождений гидротермальных месторождений Хову-Аксы (Тува) и Бу-Аззер (Марокко) от их подрудных уровней до надрудных на вертикальном интервале более 500м. Флюидные включения в минералах руд исследовались методами крио- и термометрии (ТНMSG-600 "Linkam"), а также методами КР-спектроскопии (аргоновый лазер 514 нм, 3 Вт, спектрометр «Ramanor U-1000», объектив OLUMPUS 100), LA ICP MS (UV 266 nm Nd-YAG, ELEMENT-2 (FINNIGAN MAT), водной вытяжки, рентгеноспектрального микроанализа солей растворов декрепитированных включений (Борисенко и др., 1994).

Формирование карбонатно-арсенидных жил месторождения Бу-Аззер происходило при температурах 270-40 °С: доарсенидный этап 200-130°С; кварц-арсенидная стадия – 270-150°С; доломитовая – 175-120°С; кальцитовая – 165-95°С; кварц-сульфидная – 155-120°С; кальцитовая (пострудная) – 50-20°С; и давлениях до 200–300 бар. Вертикальный термический градиент в интервале 0-300 м для месторождения Бу-Аззер составляет 8.4-11.6°С на 100 м. Давление рудообразования менялось от 300 до 120 бар. Изучение состава включений в минералах руд месторождения Бу-Аззер показало, что рудообразующие флюиды как рудного, так и подрудного уровней представлены хлоридными высококонцентрированными (28-38 мас.%) гидротермальными растворами. По данным криометрических исследований, в составе рудообразующих растворов преобладают NaCl и CaCl₂. Величина Ca/Na отношения составляет около 2/1 во флюидах подрудного уровня и снижается по направлению к поверхности. В солевых остатках растворов включений в

рудном кварце, которые характеризуются низкими температурами плавления эвтектик, микрондовым рентгеноспектральным установлено присутствие Br до 0,3 мас.%. Анализ индивидуальных включений лазерно-спектральным методом выявил присутствие Co, Ni, Cu и Mg в хлоридных растворах подрудного уровня. С помощью LA-ICP-MS анализа оценена концентрация рудных элементов в гидротермальных флюидах подрудного уровня, которая составляет: Ni (до 0,2%), Co (до 0,03%), As (до 0,15%), Mn (до 1%), Fe (8,6-1,8%), Cu (до 700 ppm), Zn (до 0,9%), Ag (300 ppm), установлено также присутствие Sb, Bi, Rb и Cs. Особый интерес представляет обнаружение NH_4^{4+} в водных вытяжках из рудного кварца, указывающее на присутствие аммиака в растворах флюидных включений. В составе газовой фазы включений в минералах руд месторождения Бу-Аззер по данным КР-спектроскопии преобладают N_2 и CH_4 . Мольная доля CH_4 уменьшается с глубиной, а CO_2 обнаружена лишь с поверхности.

На месторождении Хову-Аксы формирование рудоносных жил протекало при температуре от 40 до 160°C, преимущественно в диапазоне 70-100°C. Температуры гомогенизации флюидных включений из минералов рудного уровня в начальный период арсенидной стадии постепенно повышались от 50-60 до 110-135, а в заключительный период снижались до 60-40°C. Давление минералообразования составляло 500-700 бар. Концентрация хлоридов натрия и кальция достигает 35 вес.%, в том числе NaCl – от 7 до 15 вес.%, CaCl – 15-28 вес.%. По данным водных вытяжек главными компонентами растворов являются Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^{2-} , а так же Ni (1,47 г/л). Вертикальный температурный градиент на месторождении Хову-Аксы составлял 8°C на 100 м.

Таким образом, формирование Ni-Co-As оруденения происходило при участии восстановленных высококонцентрированных хлоридных флюидов содержащих N_2 и CH_4 , а так же значительные концентрации рудообразующих металлов. Характерной особенностью флюидного режима являлись низкие температуры (до 40°C) и повышенные давления среды минералообразования (700-300 бар). В течение процесса рудоотложения на месторождениях Хову-Аксы и Бу-Аззер происходило волнообразное повышение температуры минералообразующих флюидов. Присутствие гипогенных окислов и сульфатов в составе ранних дорудных и поздних минеральных парагенезисов руд указывает на то, что окислительные условия дорудных стадий сменяются восстановительными в начале арсенидной стадии, а в заключительный период основной продуктивной арсенидной стадии восстановительные условия вновь сменяются более окислительными. Такое изменение окислительно-восстановительного потенциала в ходе процесса рудоотложения является характерным для Ni-Co-As месторождений и, в целом, имеет корреляцию с установленным волнообразным увеличением температуры флюидов. Это наряду с данными по изотопии серы сульфидов и кислорода рудообразующих растворов (Борисенко и др., 1984) позволяет говорить об инъекции в зону рудоотложения, на определенном этапе развития гидротермальных систем Ni-Co-As месторождений, высокотемпературных восстановленных магматогенных растворов и последующим их смешением с окисленными экзогенными водами. Этот вывод подтверждается и данными по изотопному составу He рудообразующих растворов месторождений Бу-Аззер и Аит-Аман (Бу-Аззер $^3\text{He}/^4\text{He} = 6,16-1,75 \times 10^{-6}$; месторождение Аит-Аман $7-0,7 \times 10^{-6}$, показывающими присутствие существенной доли мантийного гелия в составе рудообразующих флюидов. Предполагается, что именно эндогенные флюиды приносят в зону рудоотложения As, Sb, а Ni и Co заимствуются из вмещающих пород на месте (Борисенко, 1999)

Присутствие аммония в составе водных вытяжек из кварца Ni-Co-As месторождения Бу-Аззер, а так же состав газовой фазы, содержащей N_2 и CH_4 , указывает на участие аммиачных форм азота и их производных в рудообразующем процессе, что весьма важно для выяснения форм переноса Ni и Co в гидротермальных растворах. Эти элементы хорошо растворимы в виде аммиачных комплексов, что используются при гидрометаллургической переработке Ni-Co руд. Можно предполагать, что NH_3 синтезируется непосредственно в зоне транспорта гидротермальных рудообразующих

систем Ni-Co-As месторождений из простых веществ H_2 и N_2 . Водород необходимый для синтеза аммиака образуется там же при конверсии CH_4 . При промышленном получении водорода из природного газа эта реакция протекает только в присутствии катализаторов (NiO, CuO, Pt, Pd, Rh и др.) и активаторов (MgO, Cr_2O_3 , CaO, TiO_2 , CuO и др.) при высоких температурах 800-700 °С (Ведерников, 1970; Крылов, 2000 и др.). При применении мембранных технологий, позволяющих удалять H_2 из реактора, конверсия CH_4 происходит при более низких температурах 500°С и ниже (Базиле и др., 2007). В условиях формирования руд Ni-Co-As месторождений разложение CH_4 может успешно происходить в среде ультраосновных пород, вещество которых играет роль эффективного катализатора и активатора. Уменьшение мольной доли CH_4 с увеличением глубины косвенно указывает на конверсию метана на глубоких горизонтах. Имеются все предпосылки для синтеза NH_3 – присутствие H_2 и N_2 в гидротермальном флюиде, повышенные давления (700-300 бар), низкие температуры 200-50°С, наличие катализаторов (Fe_3O_4) и активаторов (Al_2O_3 , K_2O , CaO, SiO_2 и MgO), к тому же связывание H_2 в аммиак усиливает разложение CH_4 , сдвигая равновесие в сторону продуктов распада.

Аммиак и его производные должны резко повышать способность восстановленных гидротермальных флюидов к экстракции Ni, Co и Ag из ультраосновных пород, являющихся источником рудного вещества Ni-Co-As месторождений. Это объясняет высокие концентрации Ni (0,2 мас.%) и Co (0,03 мас.%) в рудообразующих флюидах. Пространственная ассоциация Ni-Co-As месторождений с ультраосновными породами может объясняться еще и тем, что в среде ультраосновных пород восстановленные флюиды, содержащие N_2 и CH_4 , способны обогащаться аммиаком и его производными. В результате чего способность таких флюидов к экстракции, переносу и концентрированию Ni и Co многократно возрастает, чем может объясняться геохимический спектр руд Ni-Co-As месторождений.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 08-05-915, 06-05-64789, 07-05-00803 и гранта Министерства образования и науки России РНП.2.1.1.702.

Литература

- Базиле А., Галлуччи Ф., Юллианелли А.. Исследования Института мембранных технологий (Национальный научный центр Италии ITM-CNR) по получению водорода в мембранных реакторах.. // Российский химический журнал. Серия: Критические технологии. Мембраны. 2007. №2. (34). С. 3-22.
- Борисенко А.С. Лебедев В.И. Тюлькин В.Г. Условия образования гидротермальных кобальтовых месторождений // Труды ИГиГ СО АН СССР. Вып. 550. - Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1984. 172 с.
- Борисенко А.С. Боровиков А.А. Поспелова Л.Н. Исследование состава растворов флюидных включений методами криометрии и микрорентгеноспектрального анализа // Геол. и геофиз. 1994. Т. 35. № 11. С. 22-27
- Борисенко А.С. Рудообразующие системы низкотемпературных гидротермальных месторождений (типы систем, генетические модели, факторы рудоносности). Автореферат докторской дисс. Новосибирск, 1999. 96 с.
- Ведерников М. И. Производство аммиака из природного газа. «Техшка», 1970. 232 с
- Крылов О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ. // Российский Химический Журнал. Том XLIV (2000) №1 Катализ на пути в XXI век. Выпуск 1. С. 19-34