

УДК 550.41.553.3 (491.4)

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ОРЕОЛОВ РАССЕЯНИЯ В ЗОНЕ СУБМАРИННОЙ РАЗГРУЗКИ

*М.В. ЗМИЕВСКИЙ<sup>1</sup>, С.М. СУДАРИКОВ<sup>1,2</sup>*

*Санкт-Петербургский горный университет<sup>1</sup>,  
199106, Россия, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2; e-mail: zmievskiimv@gmail.com<sup>1</sup>*

*ФГБУ ВНИИОкеангеология<sup>2</sup>  
190121, Россия, Санкт-Петербург, Английский проспект, д.1; e-mail: sergei\_sudarikov@mail.ru<sup>2</sup>*

Рассмотрены основные методы и проанализированы результаты моделирования геохимических процессов в зоне субмаринной разгрузки гидротермальных растворов срединно-океанических хребтов. Исходные материалы для моделирования были получены в нескольких морских экспедициях, в том числе в русско-французской экспедиции *SERPENTINE* на НИС «*Pourquoi Pas?*» (2007 г.). Для проведения компьютерного термодинамического моделирования созданы гидрогеохимическая и физико-химическая модели зоны гидротермальной разгрузки. Верификация модели проведена по изменению концентраций марганца в гидротермальном плюме. Преобладающими формами миграции марганца в плюме являются  $Mn^{2+}$ ,  $MnCl^+$ ,  $MnCl_2$ . В геохимической структуре плюма выделены две зоны: 1) высоких температур (350–100 °С), с преобладанием хлоридных комплексов — «восходящий» плюм; 2) низких температур (100–2 °С), с доминированием формы переноса в виде свободного двухвалентного иона — «латеральный» плюм. Сульфатный комплекс развит незначительно (1,5 %) в латеральном плюме, гидроксидный — устойчив при температурах 325–125 °С и может наблюдаться только в восходящем плюме. Результаты моделирования практически полностью соответствуют натурным наблюдениям. Верификация термодинамической модели свидетельствует о её работоспособности и позволяет перейти к следующему этапу исследований — изучению характера геохимического рассеяния основных рудных компонентов гидротермальных растворов — Fe, Cu, Zn и др.

Ключевые слова: срединно-океанический хребет; регрессионная модель; термодинамическое моделирование; гидротермальный раствор; формы миграции.

## THERMODYNAMIC MODELING OF HYDROTHERMAL PLUMES FORMING PROCESSES IN A SUBMARINE DISCHARGE ZONE

*M.V. ZMIEVSKII<sup>1</sup>, S.M. SUDARIKOV<sup>1,2</sup>*

*<sup>1</sup>Saint-Petersburg Mining University  
199106, Russia, St Petersburg, 21st Line, 2; e-mail: zmievskiimv@gmail.com*

*<sup>2</sup>FSBI VNIIOkeangeologia  
190121, Russia, Saint-Petersburg, Angliysky Avenue, 1; e-mail: sergei\_sudarikov@mail.ru*

The main methods are considered and results of the modeling of the geochemical processes in submarine hydrothermal solutions of mid-ocean ridges discharge zones are analyzed. Initial materials for modeling were received at several sea expeditions, including operations at the Russian-French expedition *SERPENTINE* on RV «*Pourquoi Pas?*» (2007). For carrying out a computer thermodynamic modeling, hydro-geochemical and physicochemical models of a zone of hydrothermal discharge are created. Verification of model is carried out on the change of concentration of manganese in a hydrothermal plume. The prevailing forms of manganese migration in a plume are  $Mn^{2+}$ ,  $MnCl^+$ ,  $MnCl_2$ . In a plume's geochemical structure two zones are allocated: 1) high temperatures (350–100 °C), with the prevalence of the chloride complexes — buoyant plume; 2) low temperatures (100–2 °C), with the domination of a transfer in a form of free bivalent ion — lateral plume. The sulphate complex is observed in insignificant quantities (1,5 %) in a lateral plume, hydroxide — is stable at temperatures 325–125 °C and can be observed only in the buoyant plume. The results of the modeling almost completely correspond to the natural observations. A verification of the thermodynamic model testifies to her working capacity and allows to pass to the following stage of researches — to studying the geochemical dispersion nature of the main ore components in hydrothermal solutions — Fe, Cu, Zn, etc.

Keywords: mid-ocean ridge; regression model; thermodynamic modeling; hydrothermal solution; migration forms.

Изучение металлоносных гидротермальных растворов, формирующих скопления глубоководных полиметаллических сульфидов (ГПС), которые обогащены Cu, Zn, Pb, Ag, Au, а также рядом других редких химических элементов на дне океана, стало важной составной частью исследований международного научного сообщества в области морской геологии. С точки зрения прикладной океанографии при поисках активных гидротермальных полей весьма перспективным оказалось изучение структуры придонных вод, геохимических и гидрофизических особенностей ореолов рассеяния — гидротермальных плюмов вблизи черных курильщиков [1, 2, 4, 5, 7, 9].

Практический интерес подтверждается подписанным в октябре 2012 г. контрактом между Российской Федерацией и Международным органом по морскому дну (МОМД ООН). Россия стала обладательницей эксклюзивных прав на изучение и дальнейшее освоение месторождений ГПС в пределах Российского разведочного района (РРР–ГПС) в Срединно-Атлантическом хребте (САХ) (12°48'36" — 20°54'36" с.ш.)

Одним из важных направлений исследований для решения этой задачи является моделирование геохимических процессов в системе гидротермальный флюид—океанская вода. На границе смешения этих природных растворов в придонных слоях происходит формирование гидротермальных плюмов — важнейших объектов изучения при поисках участков современного океанского рудообразования. Гидротермальные плюмы — это комплексные ореолы рассеяния, которые характеризуются аномальными температурой и количеством взвешенных компонентов (мутностью), колебаниями плотности, Eh, pH и др. [8, 17, 18].

При совершенствовании методов поисков гидротермальных источников необходимо обратить внимание на изучение водной миграции рудных компонентов и элементов-геохимических реперов в гидротермальных плюмах, так как именно они являются основным индикатором современной гидротермальной деятельности на океаническом дне [6, 7].

#### **Краткий анализ натуральных данных, результатов физического и статистического моделирования (на предварительном этапе)**

Проанализированы результаты экспериментального моделирования гидротермального рудообразования в Мировом океане и натурные данные. Подтверждением данных полевых наблюдений, лабораторных экспериментов и теоретических построений служат результаты анализа регрессионной модели смешения гидротермальных растворов и морской воды в зоне разгрузки [2, 8, 9, 20]. Проведённый анализ позволил: провести верифи-

кацию модели и проверить качество химического анализа; определить источник поступления элемента в гидротермальный раствор (степень и характер участия компонентов раствора в гидротермальном процессе); провести расчёт концентраций конечных гидротермальных растворов (КР) — обратное прогнозирование концентрации элемента по линии тренда (уравнению регрессии); подготовить данные для термодинамического моделирования.

Регрессионная модель формирования кислотно-основных свойств и минерализации (по концентрации хлорид-иона) рудообразующих гидротерм Мирового океана подтверждает работоспособность модели двойной диффузионной конвекции формирования состава гидротермальных растворов. Дифференциация растворов по концентрациям хлорид-иона в зависимости от температуры и pH в рамках этой модели связывается с фазовыми превращениями и смешением флюидов двух конвекционных ячеек, одна из которых является зоной циркуляции рассола [6, 12, 17].

#### **Результаты компьютерного термодинамического моделирования процессов смешения в зоне разгрузки гидротермальных растворов**

Теоретическое обоснование и методика термодинамического моделирования различных геохимических процессов, в том числе и океанского гидротермального рудообразования имеют длительную историю [3, 7, 10—13, 16]. Гидрогеохимическая модель зоны гидротермальной разгрузки разрабатывалась С.М. Судариковым и М.В. Змиевским с 2010 г. Компьютерное моделирование проводилось М.В. Змиевским на базе ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского в лаборатории моделирования гидрохимических и гидротермальных процессов с помощью программного пакета HCh [10, 11]. Исходные материалы для моделирования были получены С.М. Судариковым и Ж.-Л. Шарлю в нескольких экспедициях, в том числе в русско-французской экспедиции SERPENTINE на НИС «Pourquoi Pas?» [14, 15].

В процессе подготовки к термодинамическому моделированию была создана гидрогеохимическая модель, условно включающая две стадии. Первая стадия отвечает процессам подповерхностного смешения гидротермальных растворов и морской воды, вторая — процессам, протекающим после разгрузки в гидротермальных ореолах рассеяния (плюмах). В данной работе рассматриваются результаты моделирования на второй стадии преобразований.

При создании физико-химической модели были заданы такие параметры, как температура и давление, исходя из литературных и аналитических данных [3, 6—8]. При этом давление задано постоянным — 30 МПа, что соответствует давлению на

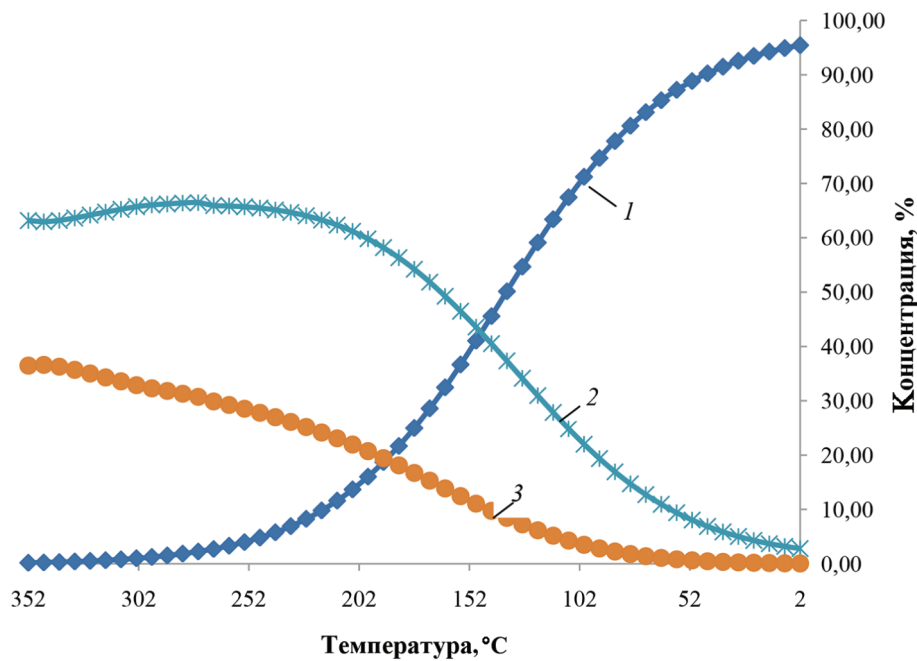


Рис. 1. Изменение соотношений основных форм водной миграции ( $Mn^{2+}$ ,  $MnCl^+$ ,  $MnCl_2$ ) в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой: 1 —  $Mn^{2+}$ , 2 —  $MnCl^+$ , 3 —  $MnCl_2$

глубине нахождения источников — около 3 км. Температура задавалась как переменный параметр. Физико-химическая модель включает в себя жидкие, твердые и газовые фазы. Число возможно существующих в системе растворённых форм миграции различных элементов — 152.

Начальная температура исследуемого участка гидротермальной системы 352°C (температура раствора, измеренная в устье источника), конечная — 2°C (температура придонных вод). Всего в программу было заложено 50 шагов смещения с изменением температуры на 7°C. На основе эмпирических и литературных данных задано изменение соотношения смешивающихся растворов по специально разработанной формуле с учётом количества гидротермального раствора, количества морской воды, номера шага смещения [6, 7].

Авторы считали, что верификацию модели наиболее целесообразно проводить по изменению концентраций марганца, так как поведение гидротермального марганца в плюмах изучено детально в [2, 8, 18, 19]. Ореолы рассеяния марганца являются одними из основных поисковых признаков современного гидротермального рудообразования. Растворенный марганец образует наиболее протяженные ореолы рассеяния в зонах разгрузки благодаря своим геохимическим (миграционным) особенностям. Двухвалентный марганец весьма устойчив в окислительной обстановке океанских придонных вод. Кроме того, марганец не формирует сульфидных минералов в зонах океанской разгрузки гидротерм. Поэтому рудообразование не влияет

на концентрации различных форм миграции этого элемента в гидротермальных растворах и плюмах, благодаря чему результаты моделирования изменения растворённых форм в плюмах по этому элементу представляются наиболее достоверными.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что преобладающими формами миграции марганца в плюме являются  $Mn^{2+}$ ,  $MnCl^+$ ,  $MnCl_2$  (рис. 1).

При этом в геохимической структуре плюма можно выделить две зоны: 1) высоких температур (350—100°C) с преобладанием хлоридных комплексов; 2) низких температур (100—2°C) с доминированием переноса в виде свободного двухвалентного иона.

Первую зону можно условно ассоциировать с так называемым восходящим плюмом повышенной плавучести с высокой турбулентностью, вторую — с латеральным плюмом, в пределах которого марганец в форме  $Mn^{2+}$  может переноситься на несколько десятков километров от гидротермального источника [18, 19]. Можно также отметить заметное присутствие сульфатного и гидроксидного комплексов (рис. 2). Обычно латеральный плюм формируется на высоте 250—350 м от устья источника.

Сульфатный комплекс присутствует в незначительном количестве (1,5%) в латеральном плюме, а гидроксидный характерен для температур 325—125°C и может наблюдаться только в восходящем плюме. Эти комплексы отнесены к «второстепенным» формам миграции.

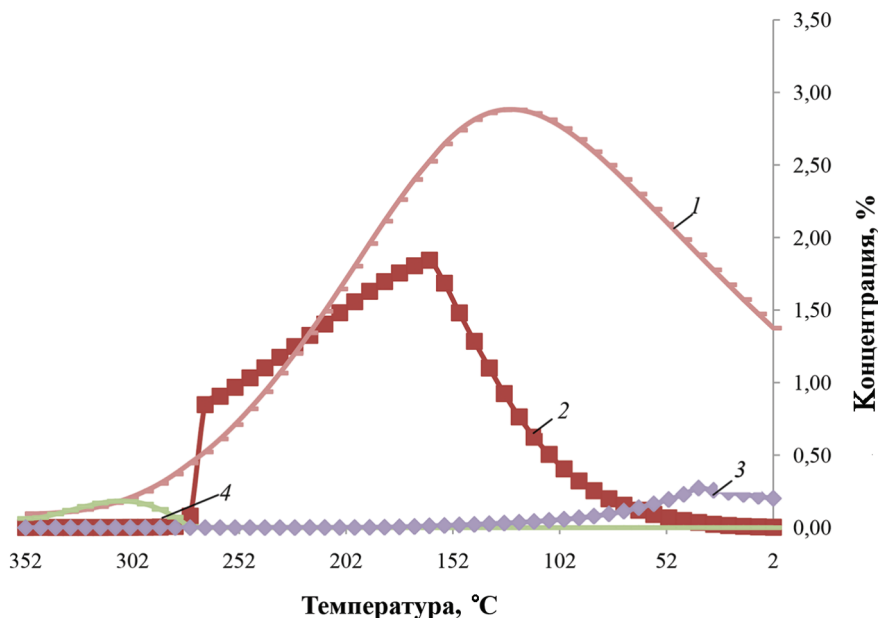


Рис. 2. Изменение соотношений второстепенных форм водной миграции в гидротермальном плуме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой: 1 –  $MnSO_4$ , 2 –  $MnOH^+$ , 3 –  $MnCO_3$ , 4 –  $MnHSO_4$

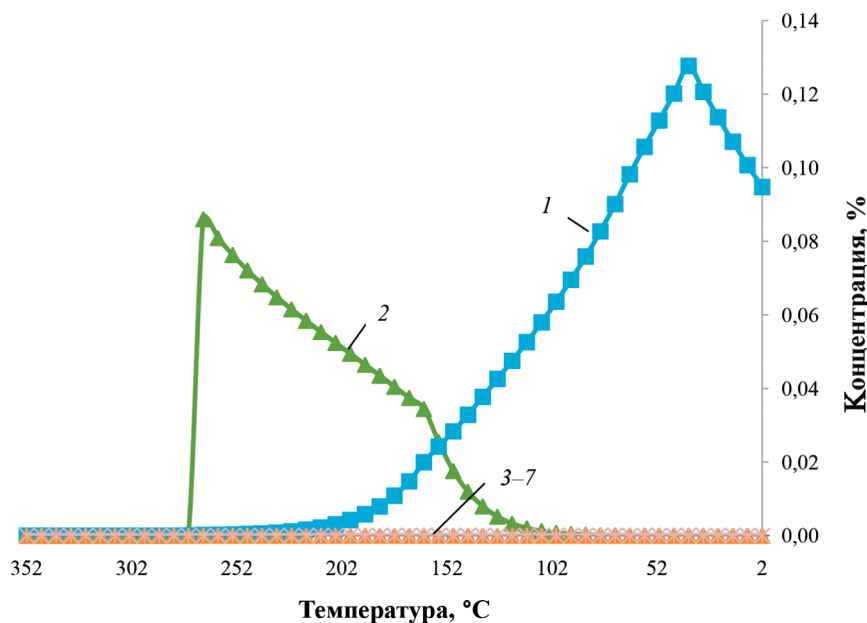


Рис. 3. Изменение соотношений несущественных форм водной миграции в гидротермальном плуме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой: 1 –  $MnHCO_3$ , 2 –  $MnO$ , 3 –  $MnO_2$ , 4 –  $MnHS^+$ , 5 –  $Mn^{3+}$ , 6 –  $MnO_4$ , 7 –  $MnO_4^-$

Влияние остальных рассмотренных форм переноса Mn (карбонатных и пр.) ничтожно (<0,5 %) и они отнесены к «несущественным» (рис. 3).

Приведённые результаты свидетельствуют о практически полном соответствии данных моделирования натурным наблюдениям. В частности, большая часть второстепенных и несущественных форм миграции марганца с падением температуры не наблюдаются в растворе, а участвуют в форми-

ровании гидротермальных марганцевых корок, широко распространённых в зонах разгрузки гидротермальных растворов [2, 4, 5, 17, 20].

### Заключение

Верификация термодинамической модели свидетельствует о её работоспособности и позволяет перейти к следующему этапу исследований — изучению характера геохимического рассеяния

основных рудных компонентов гидротермальных растворов Fe, Cu, Zn и др.

Выявление ведущих форм миграции рудообразующих элементов необходимо для совершенствования конструкции ион-селективных датчиков, применяемых в процессе исследования микрокомпонентного состава придонных вод *in situ*. При

проведении гидрогеохимических поисков гидротермальных источников на океаническом дне по соотношению различных форм миграции в плюме можно будет судить о положении зоны разгрузки. Проведённые исследования в перспективе могут повысить эффективность поисков скоплений массивных сульфидных руд на дне океана.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богданов Ю.А. Гидротермальные рудопоявления рифтов Срединно-Атлантического хребта. М.: Научный мир, 1997. 167 с.
2. Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана / Ред. И.С. Грамберг. СПб.: Недра, 1992. 278 с.
3. Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 304 с.
4. Рона П. Гидротермальная минерализация областей спрединга в океане. М.: Мир, 1986. 159 с.
5. Судариков С.М. Гидроминеральные проявления в Океане // Геодинамика и рудогенез Мирового океана / Научн. ред. акад. И.С. Грамберг. СПб: ВНИИОкеангеология, 1999. С. 62–72.
6. Судариков С.М., Змиевский М.В. Геохимия рудообразующих гидротермальных флюидов мирового океана. Записки Горного института // Записки горного института. 2015. Т. 215. С. 5–15.
7. Судариков С.М., Змиевский М.В. Исследования форм миграции рудных элементов в гидротермальных растворах Срединно-Атлантического хребта // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2016. № 3. С. 31–35.
8. Судариков С.М., Каминский Д.В., Наркевский Е.В. Гидротермальные ореолы рассеяния в природных водах Срединно-Атлантического хребта. СПб.: ФГУП «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга», 2014. 161 с.
9. Судариков С.М., Кривицкая М.В. Формирование состава гидротермальных растворов в гидрогеологических массивах ультраосновных пород Срединно-Атлантического хребта // Записки горного института. 2011. Т. 189. С. 68–71.
10. Шваров Ю.В. О термодинамических моделях реальных растворов // Геохимия. 2007. № 6. С. 670–679.
11. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 898–903.
12. Bischoff J.L., Rosenbauer R.J. Phase separation in seafloor geothermal systems by layered double-diffusive convection // J. Geol. 1989. V. 97. P. 613–623.
13. Bowers T.S., Von Damm K.L., Edmond J.M. Chemical evolution of mid-ocean ridge hot springs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. V. 49 (19/20). P. 2239–2252.
14. Charlou J.L., Donval J.P., Konn C., Birot D., Sudarikov S.M. High hydrogen and abiotic hydrocarbons from new ultramafic hydrothermal sites between 12° N and 15° N on the Mid-Atlantic Ridge. Results of the Serpentine cruise (March 2007) // AGU Fall Meeting. Earth and space science news. Eos. 2007. №. 88 (52). Abstract T51F-04. URL: [http:// abstract-search.agu.org/meetings/2007/FM/T51F-04.htm](http://abstract-search.agu.org/meetings/2007/FM/T51F-04.htm).
15. Charlou J.L., Donval J.P., Konn C., Ondreas H., Fouquet Y. High Production and Fluxes of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and Evidence of Abiotic Hydrocarbon Synthesis by Serpentinization in Ultramafic-Hosted Hydrothermal Systems on the Mid-Atlantic Ridge. Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges // *Geophysical Monograph Series* 188. American Geophysical Union. 2010. P. 265–295.
16. Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, Minerals and Equilibria*. New York: Harper & Row, 1965. 368 p.
17. Mottl M.J. Metabasalts, axial hot springs and the structure of hydrothermal systems at mid-ocean ridges // *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1983. V. 94. N 2: P. 161–180.
18. 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. V. 101. P. 245–252.
19. 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.
20. Von Damm, K. Seafloor hydrothermal activity: black smoker chemistry and chimneys // 1990. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, V. 18. P. 173–204.