

УДК 553.43:552.56

**МИНЕРАЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ГИАЛОКЛАСТИТОВ
В ПРОЦЕССАХ ЛИТОГЕНЕЗА В КОЛЧЕДАНОНОСНЫХ РАЙОНАХ УРАЛА**

Н.Р. Аюпова^{1,2}, В.В. Масленников^{1,2}, В.А. Котляров¹, Н.К. Никандрова¹

¹ *Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс,
ayopova@mineralogy.ru*

² *Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе*

**MINERAL TRANSFORMATIONS OF HYALOCLASTITE
DURING LITHOGENESIS IN MASSIVE SULFIDE
BEARING REGIONS OF URALS**

N.R. Ayupova^{1,2}, V.V. Maslennikov^{1,2}, V.A. Kotlyarov¹, N.K. Nikandrova¹

¹ *Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, ayopova@mineralogy.ru*

² *South Ural State University, Miass*

Выявлены особенности минеральных преобразований исходных гиалокластитов с формированием оксидно-железистых отложений на колчеданных месторождениях Урала. Процессы придонного преобразования гиалокластов сопровождались обособлением смектитовых и Si-Fe фаз, превращённых в хлорит-гематит-кварцевую минеральную ассоциацию. Формирование аутигенных минералов Ti, Mn, Ca, K, P и РЗЭ рассматривается как результат мобилизации выщелоченных компонентов гиалокластов. Присутствие карбонатного вещества и/или биогенных образований усиливало процессы аутигенного минералообразования. Температура образования железисто-магнезиального хлорита, рассчитанная по хлоритовому геотермометру, составляет 119–221 °С, что свидетельствует об изменениях первичных осадков процессами, происходящими между стадиями позднего диагенеза и раннего катагенеза.

Илл. 4. Табл. 3. Библ. 46.

Ключевые слова: колчеданные месторождения, оксидно-железистые, гиалокласты, железисто-магнезиальный хлорит, мёссбауэровские спектры, хлоритовый геотермометр.

The features of the submarine transformations from primary hyaloclastites to oxide-ferruginous rocks of the Urals massive sulfide deposits are identified. These processes are accompanied by formation of smectite and Si-Fe phases transformed into chlorite-hematite-quartz association during lithogenesis. The formation of Ti, Mn, Ca, K, P, and REE authigenic minerals is a result of leaching of these elements from hyaloclastites. The presence of carbonates or biogenic material intensifies the processes of formation of authigenic mineralization. The low to moderate temperatures 119–221 °C of Fe-Mg chlorite formation (according to chlorite geothermometer) indicate alteration of primary hyaloclastites in the course of anadiagenesis.

Figures 4. Tables 3. References 46.

Key words: massive sulfide deposits, oxide-ferruginous, hyaloclasts, iron-magnesium chlorite, Mössbauer spectrum, chlorite geothermometer.

Введение

В настоящее время установлено широкое развитие гиалокластитовых отложений различного состава и возраста в вулканогенно-осадочных комплексах древних (Bonatti, 1965; Вознесенская, 1972; Хворова и др., 1974; Грешнер, 1976; Масленников, 1999; Christidis, 2006) и современных (Косовская и др., 1975, 1984; Aumento et al., 1976; Хворова, Воронин, 1986; Zierenberg et al., 1995; Brady, Gislason, 1997) океанов. Установлено, что гиалокластиты, будучи нестойкими, быстро изменяются, давая материал для образования вторичных минеральных скоплений. За счёт гальмиролитического разложения и диагенетического преобразования стекловатого обломочного материала – гиалокластов – наблюдается образование смектитов, хлоритов, карбонатов, гидрослюд, цеолитов, альбита и кварца. При этом общая направленность этих процессов остаётся неизменной: трансформация гиалокластов происходит через смектиты с обособлением Fe-Si фаз. Процессы преобразования гиалокластитов могут также сопровождаться формированием железо-марганцевых скоплений (Bonatti, 1965; Кашинцев, 1975; Петрова и др., 1980), иногда яшмовых прослоев (Furnes, 1972).

Кремнисто-железистые образования в колчеданосных районах являются одним из поисковых признаков колчеданного оруденения, но их место в колчеданообразующей системе до сих пор решается неоднозначно. Большинство исследователей появление этих пород связывают с процессами гидротермально-осадочного осадконакопления (Зайкова, Зайков, 2003; Davidson et al., 2001; Grenne, Slack, 2003). В последние годы изучение последовательности преобразований гиалокластов в тесной ассоциации с сульфидным и/или карбонатным материалом на колчеданных месторождениях Урала позволило разработать гальмиролитическую модель формирования палеозойских кремнисто-железистых отложений (Масленников, Аюпова, 2007; Аюпова и др., 2011; Maslennikov et al., 2012). В соответствии с этой моделью основными источниками железа и кремнезёма для их формирования служили гиалокластитовые осадки с примесью сульфидного и карбонатного материала. Закономерное положение рудоконтролирующих (госсанитов) и безрудных (джасперитов) разновидностей этих образований в пределах колчеданосных полей определяется количественным соотношением компонентов исходных осадков, участвовавших в

процессах субмаринного гипергенеза. Кроме того, выявленные бактериоморфные структуры и сопутствующие микрофоссилии в их составе свидетельствуют о микробиальном воздействии на минералого-геохимические процессы придонного преобразования осадков (Аюпова, Масленников, 2012, 2013). Следует отметить, что установить участие гиалокластов в процессах формирования древних отложений не всегда просто. Во многих случаях апогиалокластитовые кремнисто-железистые образования в результате постдиагенетических процессов почти полностью утратили облик исходных осадков. В связи с этим, изучение интенсивности и стадийности минералообразования при изменении гиалокластов в древних колчеданосных системах является одним из актуальных вопросов литологии, требующим дальнейшей разработки. В данной работе рассмотрены особенности преобразования исходных гиалокластов в литогенетических преобразованиях с формированием кремнисто-железистых и хлоритовых псевдоморфоз.

Методы исследований

Исследования проводились в Институте минералогии УрО РАН. Минеральный состав кремнисто-железистых отложений изучен на микроскопе Olympus BX-51 с использованием камеры Olympus DP-12 для микрофотографирования в темнопольном изображении. Определение химического состава минералов выполнено на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным анализатором РЭММА-202М (аналитик В.А. Котляров). Рентгеновские исследования хлоритов проводились на дифрактометре ДРОН-2. Для идентификации были получены дифрактограммы воздушно-сухих, насыщенных глицерином и прокаленных образцов (аналитик П.В. Хворов). Термограммы хлоритов получены на дериватографе Q-1500 D (аналитик П.В. Хворов). Мёссбауэровское исследование хлоритов выполнено на спектрометре СМ2201 с источником излучения ^{57}Co в матрице Rh в режиме постоянных ускорений в геометрии пропускания при комнатной температуре. Эффективная толщина образцов составляла 10 мг/см^2 железа в естественной смеси изотопов, что соответствует приближению тонкого поглотителя. Анализ результатов проведён с помощью программы Univem (аналитик Н.К. Никандрова). Алгоритм разложения мёссбауэровских спектров хлоритов состоял в первоначальном выделении

двух дублетов от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} с последующим последовательным добавлением новых дублетов с усреднённым значением изомерного сдвига до достижения минимального значения χ^2 . Температурные условия формирования кремнисто-железистых отложений оценены по хлоритовым геотермометрам (Kranidiotis, MacLean, 1987; Cathelineau, 1988; Zang, Fyfe, 1995). Для исследований использованы образцы оксидно-железистых образований колчеданных месторождений Южного Урала.

Результаты исследований

Рудные тела колчеданных месторождений на Южном Урале приурочены к определённым вулканогенно-осадочным горизонтам, генетически связанным с рудоносными субмаринными эффузивно-гиалокластитовыми постройками (Масленников, 1999). Эти горизонты представляют собой выдержанные по простиранию слоистые пачки, мощность которых в кровле и на флангах рудных залежей варьирует от первых сантиметров до первых метров (Maslennikov et al., 2012) (рис. 1). Литологической особенностью слоистых пачек является ритмичное переслаивание слоёв кластогенных сульфидных, хлоритизированных гиалокластитовых и оксидно-железистых отложений (рис. 2).

Различные по мощности сульфидные слои образуют градационно-слоистые ритмы мощностью от первых миллиметров до 0.5 м и более со специфическими механоглифами и «отторженцами», текстурами оползания и волочения нижележащих слоёв в подошве сульфидных ритмов. Во многих сульфидных прослоях сохраняются обломки и зёрна гидротермально-осадочного колломорфного и массивного пирита, осколки халькопиритовых и сфалеритовых труб «чёрных курильщиков», псевдоморфозы тонкодисперсного пирита по пирротину, в значительной мере замещённые более поздним пиритом. Соотношения рудокластов и преобразованных рудных обособлений сильно варьируют. Иногда в сульфидных слоях обломочный рудный материал интенсивно преобразован и представлен эвгдральными кристаллами пирита. Подробное описание минеральных преобразований рудокластического материала в сульфидных турбидитах приводится в работах (Масленников, 2006; Сафина, Масленников, 2008).

Хлоритизированные гиалокластитовые слои обычно состоят из несортированных угловатых, обтекаемых, изометричных и удлинённых об-

ломков стекловатого облика размером менее 1 см, образующих псефито-псаммитовую витрокластическую структуру. Цемент гиалокластитов базальный, представлен кремнистым материалом. Не полностью хлоритизированные гиалокласты имеют реликтовую гиалопилитовую структуру основной массы. В их составе присутствуют выделения лейкоксена, карбонаты, фенокристаллы вулканогенного кварца, сульфидные минералы, иногда углеродистое вещество.

Оксидно-железистые слои состоят из оксидов и гидроксидов Fe (гематит, гётит), кварца, карбонатов, хлорита, часто присутствуют сульфидные и марганцевые минералы. В них диагностируются апогиалокластитовые, апосульфидные и апокарбонатные микротекстуры, в которых «просвечивают» реликтовые гиалокласты, рудокласты и биокласты, иногда полностью превращённые в гематит-кварцевые агрегаты (Аюпова, Масленников, 2005; Масленников, Аюпова, 2007; Аюпова и др., 2011; Maslennikov et al., 2012). Литолого-фациальное картирование разрезов показывает, что верхняя граница железисто-кремнистых слоёв обычно резкая, а в основании залежей они перекрывают гиалокластитовые слои и связаны с ними постепенным переходом. Зона дезинтеграции гиалокластитов во многих случаях составляет от первых до 20 сантиметров. В этой зоне повсеместно наблюдается замещение гиалокластов тонкодисперсным гематит-кварцевым агрегатом.

Гематит-кварцевые фрагменты образуются и по обломкам, и по тонко-мелкообломочному цементу гиалокластитов (рис. 3а). Преобразование цемента обычно полное и с характерным высоким количеством кремнезёма. Преобразование обломочного материала псевдоморфное, но неравномерное: в одних случаях наблюдается образование концентрически зональных структур замещения (рис. 3б), а в других случаях проявляется зависимость от степени проницаемости отдельных участков (рис. 3в). Высвобождение железа происходило в течение всего процесса, и при этом обломки постепенно приобретали неравномерный красновато-оранжевый цвет. Образование Fe-Si вещества сопровождается выделением многочисленных аутигенных минералов. В псевдоморфозах обособляются обогащённые титаном участки в виде тонких прерывистых контуров или лейкоксеновые выделения, содержащие анатаз, рутил, иногда сфен (рис. 3г). В цементе кристаллизуются разнообразные карбонаты (марганецсодержащий

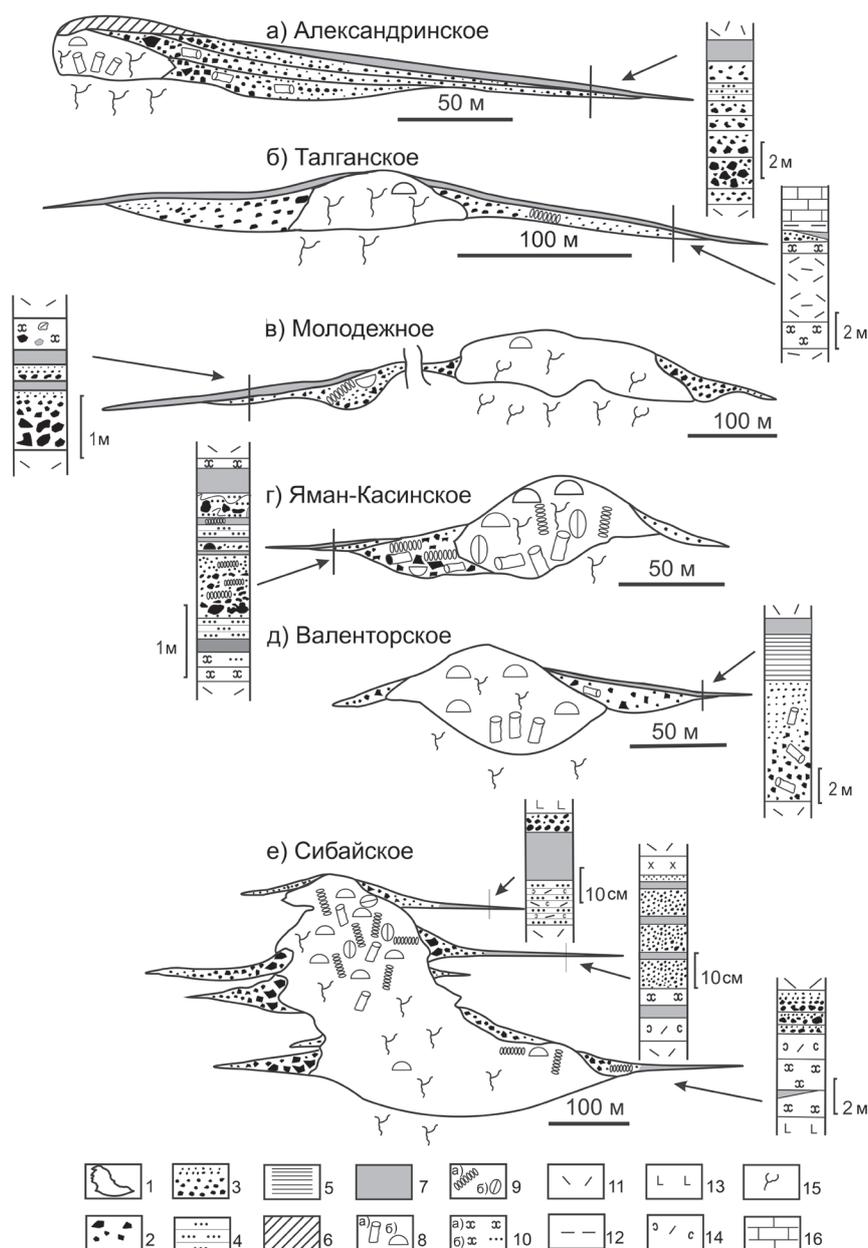


Рис. 1. Позиция оксидно-железистых отложений в разрезе рудных тел колчеданных месторождений Урала (Maslennikov et al., 2012).

1 – массивные колчеданные руды; 2 – сульфидные брекчии; 3 – проксимальные сульфидные турбидиты; 4 – дистальные сульфидные турбидиты; 5 – тонкослоистые сульфидные пелитолиты; 6 – баритовые руды; 7 – оксидно-железистые отложения; 8 – фрагменты сульфидных труб «чёрных курильщиков» (а) и колломорфных гидротермальных корок (б); 9 – оруденелые трубчатые черви (а) и моллюски (б); 10 – хлоритовые породы (а) и переслаивание хлоритолитов и сульфидных песчаников (б); 11 – дациты и риолиты, их лавы и гиалокластиты; 12 – кремнистые пелитолиты; 13 – базальты, их лавы и гиалокластиты; 14 – песчаники дацитового состава; 15 – штокверковая зона; 16 – известняки.

Fig. 1. Position of ferruginous rocks in ore bodies of the Urals VMS deposits (Maslennikov et al., 2012).

1 – massive sulfide ores; 2 – sulfide breccias; 3 – proximal sulfide turbidites; 4 – distal sulfide turbidites; 5 – thin banded seafloor altered sulfide mudstones; 6 – barite ores; 7 – ferruginous sedimentary rocks; 8 – fragments of sulfide chimneys (a) and colloform hydrothermal crust (b); 9 – sulfidized worm tubes (a) and mollusks (b); 10 – chlorite rocks (a) and intercalation of chlorite rocks and sulfide sandstones (b); 11 – dacites or rhyolites, their lavo- and hyaloclastites; 12 – cherts; 13 – basalts, basaltic lavo- and hyaloclastites; 14 – dacitic sandstones; 15 – sulfide stockwork zones; 16 – limestones.

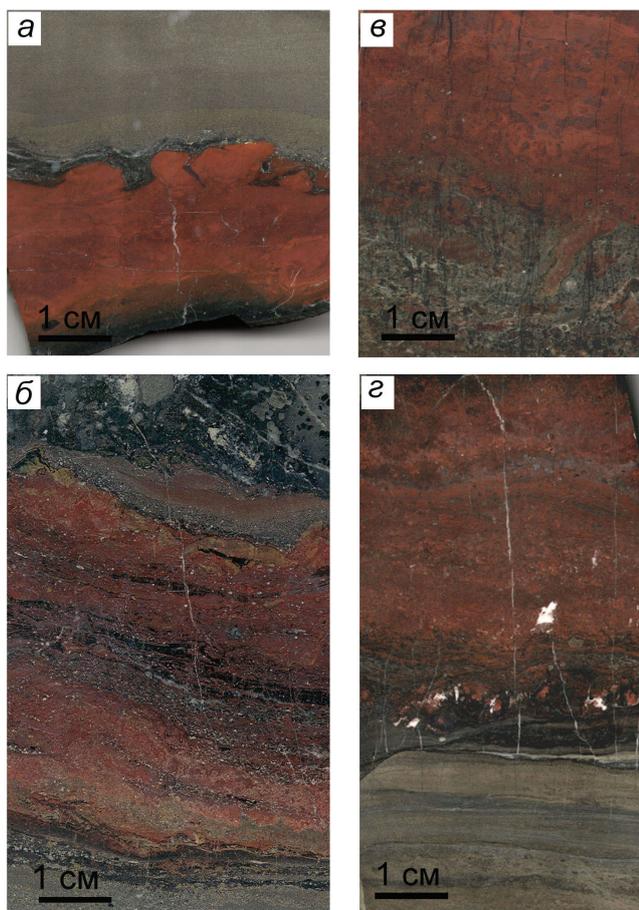


Рис. 2. Фрагменты слоистых пачек на Учалинском (а), Александринском (б) и Талганском (в, г) месторождениях: переслаивание слоёв сульфидных (серо-жёлтое), гиалокластитовых (тёмно-зелёное, почти чёрное) и оксидно-железистых (красное) отложений.

Fig. 2. Fragments of layered members in the Uchaly (a), Alexandrinka (б) and Talgan (в, г) massive sulfide deposits: intercalation of sulfide sandstones (gray-yellow), chloritized hyaloclastites (dark green), and ferruginous-siliceous (red) layers.

кальцит, доломит, анкерит, сидерит, монгеймит), иллит, апатит, а также минералы редкоземельных элементов – монацит, РЗЭ-содержащий эпидот и карбонаты РЗЭ. Присутствие большого количества обломков колчеданных руд способствует лишь избирательной гематитизации гиалокластов. При полном окислении сульфидного материала (рис. 3д) или его отсутствии наблюдается интенсивное образование Fe-Si псевдоморфоз. Наиболее полно процессы преобразования гиалокластов с концентрацией аутигенных минералов проявлены в образцах с хорошей сохранностью бактериоморфных структур и микрофауны – трубчатых организмов, тентакулитов, фораминифер, радиолярий (рис. 3е). Участие органического вещества в придонных преобразованиях исходных гиалокластитовых осадков подтверждается данными изотопного анализа. В кремнисто-железистых отложениях ряда колчеданных месторождений (Талганское, Узельгинское, Молодёжное, Сибайское, Александринское) выявлен дефицит тяжёлого изотопа $\delta^{13}\text{C}$ –5 до –19 ‰ по сравнению с фоновыми известняками $\delta^{13}\text{C}$ –2 – +2 ‰, эти значения коррелируют

с присутствием гематитизированных трубчатых червей, напоминающих полихеты (Масленников, 1999; Аюпова, Масленников, 2013).

По мере цементации осадков гидроксиды железа обособляются от кремнистого вещества в форме многочисленных концентрических зон, сферoidalных комочков, ячеистых структур или локальных участков. В некоторых случаях наблюдается обогащение осадка железистым микроконкреционным материалом. Последующая литификация осадка проявлена появлением многочисленных пластинчатых кристаллов гематита в существенно кварцевом цементе обломков (рис. 3ж, з) и хлоритизацией реликтов гиалокластов. При этом обломочное строение, унаследованное от гиалокластитов, в одних случаях хорошо сохранено, а в других случаях трудно узнаваемо.

Хлоритизированные гиалокласты представляют собой тёмно-зелёного, почти чёрного цвета образования, в шлифах образуют микрочешуйчатые агрегаты, червеобразные зёрна и зональные почки и характеризуются резким плеохроизмом от бесцветного до тёмно-зелёного цвета с $N_g - N_p = 0.008$

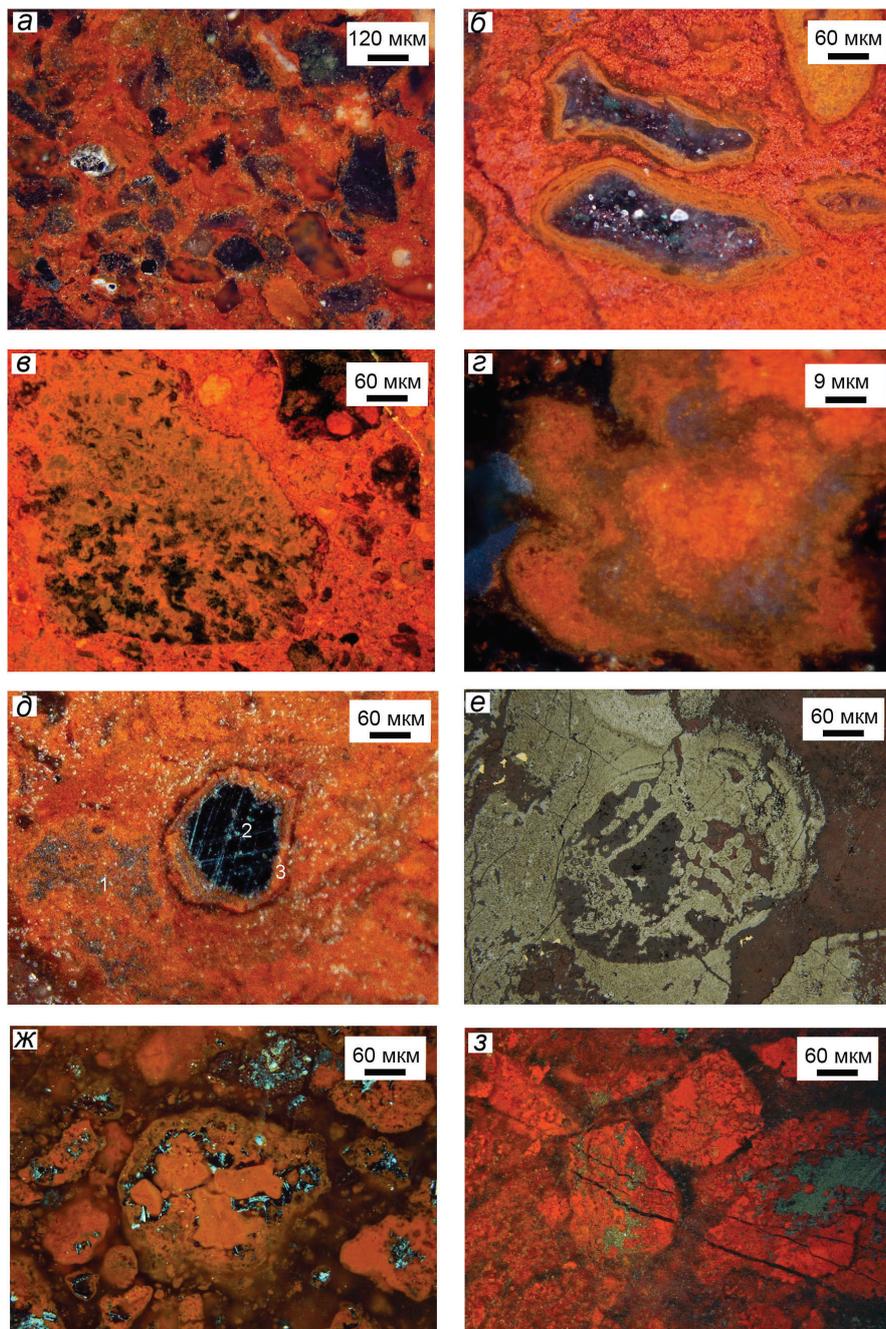


Рис. 3. Минеральный состав кремнисто-железистых отложений:

а – реликты гиалокластов, фенокристаллов кварца и лейкоксена в гематит-кварцевой основной массе; б – псевдоморфное замещение гиалокластов с образованием концентрически-зональных структур; в – неравномерное замещение гиалокластов; г – обособление обогащённых титаном участков в псевдоморфозах; д – гематитовые псевдоморфозы по кристаллам пирита; е – поперечный срез гематитизированной микрофауны; ж, з – обломки гематит-кварцевого состава в существенно кварцевом цементе. Отражённый свет. Темнопольное изображение: а–д, ж, з. Используются образцы оксидно-железистых отложений Талганского и Сибайского месторождений.

Fig. 3. Mineral composition of ferruginous-siliceous sedimentary rocks:

а – relics of hyaloclasts, quartz phenocrysts, and leucoxene in hematite-quartz cement; б – pseudomorphic replacement of hyaloclasts with formation of concentric-zonal structures; в – uneven replacement of hyaloclasts; г – Ti-rich areas in the pseudomorphs; д – hematite pseudomorphs after pyrite crystals; е – cross section of hematitized microfossil; ж, з – hematite-quartz clasts in quartz cement. Reflected light. Dark-field images: а–д, ж, з. Used samples from Talgan and Sibai deposits.

Таблица 1

**Химический состав хлоритизированных гиалокластов оксидно-железистых отложений
колчеданных месторождений Урала (мас. %)**

Table 1

**Chemical composition of chloritized hyaloclasts from oxide-ferruginous rocks of the
Urals VMS deposits (wt. %)**

| Компоненты | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 23.75 | 26.00 | 24.82 | 25.40 | 25.81 | 25.53 | 26.20 | 35.90 | 34.83 |
| Al ₂ O ₃ | 20.86 | 19.77 | 20.36 | 18.21 | 20.98 | 19.90 | 21.21 | 20.12 | 22.31 |
| FeO+Fe ₂ O ₃ | 35.92 | 32.63 | 37.06 | 31.87 | 27.45 | 32.10 | 30.68 | 14.17 | 18.52 |
| FeO | 33.44 | 30.28 | 33.72 | 30.21 | 24.23 | 29.59 | 28.16 | 5.16 | 6.48 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.48 | 2.35 | 3.34 | 1.66 | 3.22 | 2.51 | 2.52 | 9.01 | 12.04 |
| MgO | 9.58 | 10.10 | 8.48 | 13.19 | 13.09 | 10.96 | 11.25 | 15.42 | 16.21 |
| MnO | 0.37 | 0.13 | 0.39 | 0.81 | 0.15 | 1.33 | 1.48 | 0.23 | 0.14 |
| TiO ₂ | 0.11 | 0.50 | 0.06 | 0.25 | 0.21 | 0.05 | 0.12 | 0.68 | 0.32 |
| CaO | 0.03 | 0.65 | 0.23 | 0.33 | 0.06 | 0.01 | 0.08 | 0.41 | 0.25 |
| Total | 90.62 | 89.78 | 91.40 | 90.06 | 89.14 | 89.88 | 91.02 | 86.93 | 92.58 |
| Si | 2.56 | 2.81 | 2.67 | 2.69 | 2.77 | 2.74 | 2.76 | 3.79 | 3.47 |
| Al ^{IV} | 1.44 | 1.19 | 1.33 | 1.31 | 1.23 | 1.26 | 1.24 | 0.21 | 0.53 |
| Al ^{VI} | 1.22 | 1.33 | 1.26 | 0.97 | 1.43 | 1.26 | 1.40 | 2.29 | 2.09 |
| Ti | 0.01 | 0.04 | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.02 |
| Fe ²⁺ | 3.01 | 2.73 | 3.04 | 2.68 | 2.18 | 2.66 | 2.48 | 0.46 | 0.54 |
| Fe ³⁺ | 0.20 | 0.19 | 0.27 | 0.13 | 0.26 | 0.20 | 0.20 | 0.71 | 0.90 |
| Mg | 1.54 | 1.62 | 1.36 | 2.09 | 2.09 | 1.75 | 1.77 | 2.42 | 2.41 |
| Ca | 0.00 | 0.08 | 0.03 | 0.04 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.03 |
| Mn | 0.02 | 0.01 | 0.04 | 0.07 | 0.01 | 0.12 | 0.13 | 0.02 | 0.01 |
| Total cations | 10.23 | 11.23 | 10.70 | 10.78 | 11.09 | 10.96 | 11.05 | 15.14 | 13.88 |
| Fe/Mg | 2.08 | 1.80 | 2.43 | 1.35 | 1.16 | 1.63 | 1.52 | 0.48 | 0.60 |
| Fe/(Fe+Mg) | 0.67 | 0.64 | 0.70 | 0.57 | 0.54 | 0.61 | 0.60 | 0.32 | 0.37 |
| Fe ³⁺ /(Fe ²⁺ +Fe ³⁺) | 0.06 | 0.07 | 0.08 | 0.05 | 0.11 | 0.07 | 0.07 | 0.61 | 0.63 |
| T, °C (Kranidiotis, MacLean, 1987) | 221 | 192 | 212 | 199 | 189 | 198 | 194 | 68 | 106 |
| T, °C (Zang, Fyfe, 1995) | 142 | 119 | 128 | 139 | 133 | 129 | 128 | 40 | 69 |

Примечание. 1–2 – Учалинское, 3–4 – Талганское, 5–6 – Александринское и 6–7 – Бабарыкинское месторождения; 8–9 – ореолы метасоматических зон: 8 – Талганское, 9 – Учалинское месторождения. Анализы 1–7 выполнены на сканирующем микроскопе с энергодисперсионной приставкой РЭММА-202М в Институте минералогии УрО РАН. 8–9 – результаты химического анализа мономинеральных проб. Содержания FeO и Fe₂O₃ для ан. 1–7 рассчитаны по мёссбауэровским данным. Кристаллохимические формулы рассчитаны по катионам.

Note. 1–2 – Uchaly, 3–4 – Talgan, 5–6 – Alexandrinka and 6–7 – Babaryk massive sulfide deposits; 8–9 – metasomatic halos of: 8 – Talgan deposit, 9 – Uchaly deposit. Analyses 1–7 were carried out on a REMMA-202M SEM equipped with an INCA EDS. 8–9 – chemical analyses of the monomineral sample. The FeO и Fe₂O₃ contents of analyses 1–7 are determined by Mössbauer data. Formulae of minerals are recalculated to cations.

и $N_m = 1.608$. Их порошковые рентгенограммы характеризуются сильным базальным рефлексом 7 Å и слабыми рефлексами 14 Å. Судя по соотношению интенсивностей базальных рефлексов и межплоскостного расстояния $d_{(060)} = 1.55$ Å, изученные хлориты относятся к железисто-магнезиальным. В некоторых случаях в небольшом количестве выделяется смешанослойная хлорит-сметитовая фаза с базальными рефлексами 14 и 17 Å (Талганское месторождение) или хлорит с уменьшенным $d_{(001)}$ 13.8 Å (месторождение им. XIX Партсъезда).

На термограммах хлоритов выделяются: 1) небольшой экзотермический эффект при температуре 480 °С, вызванный окислением незначительного количества Fe^{2+} ; 2) сильно выраженный эндотермический эффект в пределах температур 570–580 °С, обусловленный выделением конституционной воды, и 3) небольшой экзотермический эффект при температуре 770 °С, указывающий на разрушение хлоритовой структуры. Эти параметры характерны для железисто-маг-

незиальных хлоритов (Иванова и др., 1974). В отличие от апогиалокластогенных хлоритов для хлоритов из ореола метасоматических пород изученных месторождений характерны термограммы, в которых выделяются два эндотермических эффекта, свидетельствующих о выделении структурной воды из бруситоподобного (интенсивный 610–620 °С) и талькоподобного (незначительный 810 °С) слоёв и интенсивный экзоэффект при температуре 840 °С, что характерно для группы магнезиальных хлоритов (Иванова и др., 1974).

По составу гиалокласты также соответствуют железисто-магнезиальным хлоритам или магнезиальным шамозитам $FeO^*/MgO > 2.2$ (Минералы, 1992) с повышенными содержаниями MnO , TiO_2 и CaO (табл. 1, ан. 1–7). Для сравнения, хлориты из метасоматитов характеризуются повышенными содержаниями SiO_2 (> 33 мас. %), MgO (> 15 мас. %) и пониженными содержаниями $FeO+Fe_2O_3$ (табл. 1, ан. 8–9).

Мёссбауэровские спектры апогиалокластогенных хлоритов представлены однотипными уширенными дублетами (рис. 4, табл. 2). Полученная 4^x-дублетная модель спектров – 2 дублета от Fe^{2+} и 2 дублета от Fe^{3+} – удовлетворительно описывает хлориты. Выявлено, что ионы Fe^{2+} входят в железо-магний октаэдр с различной конфигурацией катионов, при этом изомерные сдвиги в данных дублетах близки между собой, а величина квадрупольного расщепления отличается, что позволяет предположить меньшую степень искажения полиэдров, окружающих ионы Fe^{2+} в позиции (2) по сравнению с позицией (1). Ионы трехвалентного железа в исследованных хлоритах также занимают октаэдрическую позицию. Для изученных хлоритов характерны значительное преобладание FeO над Fe_2O_3 , в связи с этим – низкая степень окисления железа $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+}) = 0.05–0.11$ и высокий коэффициент отношения $Fe/(Fe+Mg) = 0.54–0.70$ (см. табл. 1). Следует отметить, что в хлоритах из

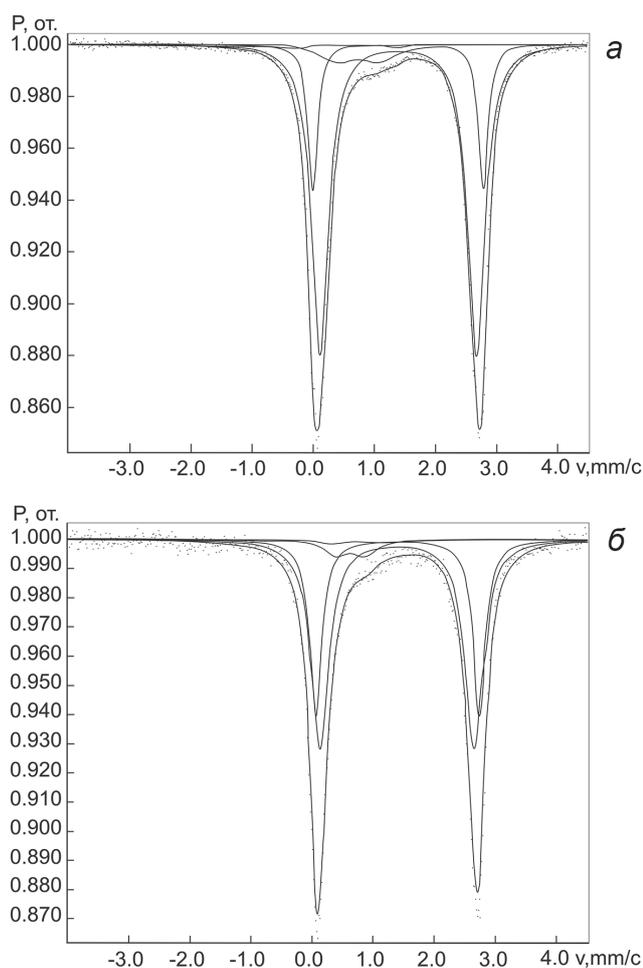


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры железисто-магнезиальных хлоритов (при комнатной температуре) оксидно-железистых отложений: а – Учалинское, б – Александринское месторождения.

Fig. 4. Mössbauer spectra of Fe-Mg chlorite (at room temperature) from oxide-ferruginous rocks of the Uchaly (a) and Alexandrinka (б) deposits.

Таблица 2
 Мёссбауэровские параметры железисто-магнезиальных хлоритов колчеданных месторождений Урала
 Table 2
 Mössbauer parameters of iron-magnesium chlorite massive sulfide deposits of the Urals

| № п/п | № образца | Fe ²⁺ | | | | | | Fe ³⁺ | | | | | | | | | |
|----------|--------------|------------------|------|------|------|------|------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | | I | | | II | | | I | | | II | | | | | | |
| | | δ | Δ | HW | % | δ | Δ | HW | % | δ | Δ | HW | % | | | | |
| 1 | Уч-08/5 | 1.38 | 2.53 | 0.32 | 57.2 | 1.39 | 2.70 | 0.23 | 35.9 | 0.61 | 0.51 | 0.55 | 6.2 | 0.83 | 1.37 | 0.58 | 0.7 |
| 2 | Уч-08/16 | 1.39 | 2.52 | 0.35 | 58.2 | 1.40 | 2.67 | 0.25 | 34.6 | 0.63 | 0.47 | 0.45 | 5.3 | 0.78 | 0.90 | 0.60 | 1.9 |
| 3 | T-1C | 1.36 | 2.54 | 0.31 | 68.8 | 1.37 | 2.74 | 0.21 | 22.2 | 0.63 | 0.55 | 0.50 | 5.7 | 0.66 | 1.48 | 0.36 | 3.3 |
| 4 | T-1a | 1.37 | 2.54 | 0.34 | 63.2 | 1.37 | 2.70 | 0.23 | 31.6 | 0.74 | 0.37 | 0.56 | 3.3 | 0.76 | 1.37 | 0.74 | 1.9 |
| 5 | Al-12 | 1.37 | 2.50 | 0.31 | 47.7 | 1.37 | 2.71 | 0.24 | 40.6 | 0.58 | 0.57 | 0.37 | 9.40 | 0.60 | 1.46 | 0.24 | 2.3 |
| 6 | Al-3 | 1.39 | 2.56 | 0.33 | 73.1 | 1.39 | 2.79 | 0.19 | 19.1 | 0.73 | 0.69 | 0.67 | 7.2 | 0.59 | 1.56 | 0.19 | 0.6 |
| 7 | Баб-1 | 1.37 | 2.49 | 0.31 | 52.9 | 1.38 | 2.70 | 0.24 | 38.9 | 0.61 | 0.54 | 0.46 | 5.7 | 0.65 | 1.50 | 0.34 | 2.5 |

Примечание. δ – изомерный сдвиг в мм/с (относительно нитропруссид Na); Δ – квадратное расщепление в мм/с; HW – ширина пика на полувысоте в мм/с; % – процентное содержание компонентов.

Note. δ – isomeric shift, mm/c (relative to Na-sodium nitroprussid); Δ – quadrupole splitting, mm/c; HW – the peak width at half height, mm/c; % – content of components.

метасоматически изменённых пород отмечаются высокие показатели степени окисленности (> 0.60) и низкие значения $Fe/(Fe+Mg) < 0.40$.

Известно, что хлориты образуются в широком диапазоне температур и давлений – 150–450 °С и до нескольких кбар. Нами дана попытка оценить температурные преобразования первичных гиалокластов в постдиагенетических процессах с применением хлоритового геотермометра, основанного на зависимости распределения алюминия между неэквивалентными позициями структуры хлорита, а также заполнения вакансий в зависимости от температуры (Kranidiotis, MacLean, 1987; Cathelineau, 1988; Zang, Fyfe, 1995). Формулы для расчёта температур образования хлоритов приведены в таблице 3. В связи с тем, что расчётные данные варьируют в широких пределах, было использовано уравнение (2), где значение Al^{IV} рассчитывается по разным формулам, адаптированным для значений $Fe/(Fe+Mg)$ 0.18–0.64 по уравнению (3) и 0.70–0.84 по уравнению (5). Использование структурных формул хлоритов, рассчитанных на 14 атомов (half cell) кислорода (de Caritat et al., 1993) с применением метода расчёта формул по зарядам, для определения температур по хлоритовому геотермометру, показало около 200 °С по уравнению (3) и менее 140 °С по уравнению (5) (см. табл. 1). Применение этих же уравнений для хлоритов из метасоматических зон указывает на низкие температуры их формирования – около 80 °С.

Для уточнения данных геотермометров были изучены флюидные включения в кварце цемента брекчиевидных гематит-кварцевых пород Талганского месторождения. Результаты исследований показывают, что температура гомогенизации кварца ($T_{гом}, n = 30$) варьирует в интервале 90–137 °С.

Обсуждение результатов

Литологическая приуроченность большинства колчеданных залежей к горизонтам вулканогенно-осадочных пород объясняется синхронным накоплением осадков и руд в период перерыва вулканической деятельности. Чередование и смешение гидротермальной и фоновой составляющих на флангах колчеданных залежей приводило к формированию своеобразных ритмов, состоящих из разнообразных по генезису сульфидных, гиалокластических и оксидно-железистых слоёв. Минеральный состав преобразования гиалокластов с формированием Si-Fe ассоциаций показывает специфические

Таблица 3

Уравнения расчёта температур формирования хлоритов

Table 3

Calculation equations of formation temperatures of chlorite

| Формула | № | Авторы |
|--|------------|----------------------------|
| $T (C) = -61.92 + 321.98Al^{IV}$ | (1) | Cathelineau, 1988 |
| $T (C) = 106Al_c^{IV} + 18$, где $Al_c^{IV} = Al^{IV} \pm 0.7[Fe/(Fe+Mg)]$ | (2) (3) | Kranidiotis, MacLean, 1987 |
| $T (C) = 106Al_c^{IV} + 18$, где $Al_c^{IV} = Al^{IV} - 0.88[Fe/(Fe+Mg) - 0.34]$ | (4) (5) | Zang, Fyfe, 1995 |

черты их придонного формирования. Ранее процессы субмаринного преобразования гиалокластитов с формированием оксидно-железистых отложений на колчеданных месторождениях Урала рассматривались в работах (Пуркин, Денисова, 1987; Злотник-Хоткевич, 1989; Масленников, 1999).

Предполагается, что первая стадия преобразований гиалокластитов связана с гидратацией гиалокластов и образованием палагонитовых осадков. Процессы палагонитизации вулканического стекла хорошо изучены на примере современных океанических осадков (Aumento et al., 1976; Коссовская и др., 1984; Zierenberg et al., 1995).

Вторая стадия преобразования вещества заключается в образовании железистого смектита – нонтронита и обособлении Si-Fe фаз. Тесная ассоциация нонтронита с гётитом (+опал) или аморфными гидроксидами железа (+SiO₂ аморф), часто наблюдаемая в природе и полученная также в экспериментах (Harder, 1976), свидетельствует о том, что переходы между этими минералами лежат в очень узких пределах изменения Eh-pH условий, концентраций и форм нахождения SiO₂ (Витовская, 1986).

В этих процессах происходило высвобождение и перераспределение элементов, таких как Al, Ti, Mn, K, Ca, PЗЭ и других. Подвижные элементы, изменяя состав раствора, влияли и на характер среды, который постоянно менялся. Об этом свидетельствует локальная концентрация некоторых элементов, сопровождавшаяся образованием собственных минералов. Зарождение этих вторичных минералов в данном случае рассматривается как непосредственное следствие изменения гиалокластов, в результате которого выщелоченные компоненты здесь же мобилизовались для их формирования. Сюда же относится окисление сульфидных минералов, в изобилии содержащихся в рудоконтролирующих горизонтах оксидно-железистых отложений, которое способствовало смене геохимической обстановки

в направлении образования более кислой среды в узком локальном масштабе. Равновесие образовавшихся вторичных продуктов длилось до тех пор, пока не происходило изменение состава растворов.

Особенностью этих процессов являются новообразованные карбонаты и заселённость осадков биотой. Установлено, что изменения базальтового стекла на дне современных океанов при низких температурах (< 40 °C) также сопровождаются образованием аутигенных карбонатов (Brady, Gislason, 1997). Считается, что микробиальные взаимодействия играют важную роль в отложении железа и кремнезёма при формировании морских осадков (Vorhies, Gaines, 2009). Вероятно, это связано с тем, что под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов и карбонатов окислительно-восстановительные и щёлочно-кислотные условия, возникшие при разложении первичных осадков, становятся неустойчивыми, что приводит к перестройке минеральных компонентов осадков без выноса химических элементов за пределы системы. Процессы преобразования вещества на этой стадии завершились формированием нонтронита и гизингеритоподобных образований. О присутствии нонтронита в первичных осадках свидетельствуют выявленные при рентгеновских исследованиях смектит-хлоритовые смешанослойные фазы в оксидно-железистых отложениях. Некоторые исследователи нонтронитовых осадков, содержащих аморфные гидроксиды железа и кремнезёма, известковые и кремнистые микрофоссилии, в районе Галапагосского холма также предполагают их аутигенное происхождение, т. е. как результат замещения пелагических осадков при температурах от 2 до 47 °C (Williams et al., 1979; Honnorez et al., 1981).

Третья стадия преобразования вещества связана с литификацией железистых осадков и формированием (хлорит)-гематит-кварцевых пород. По мере уплотнения осадков многие геохимические

процессы затормаживаются. В щелочных окислительных условиях диагенеза гизингеритовое вещество преобразуется в опал-ферригидритовые псевдоморфозы с дальнейшей их перекристаллизацией в тонкодисперсные гематит-кварцевые сростания. Температура образования кристаллического гематита в осадках оценивается выше 115 °С (Bishoff, 1969), что соответствует стадии начального катагенеза (Fairbridge, 1983). Вероятно, смена окислительной обстановки на восстановительную приводила к преобразованию нонтронита в железисто-магнезиальный хлорит. О смене окислительно-восстановительной обстановки может свидетельствовать также образование магнетита по гематиту в железисто-кремнистых отложениях некоторых колчеданных месторождений. В отличие от хлоритов гидротермально-изменённых зон, апогиалокластогенный хлорит характеризуется высоким соотношением $Fe/(Fe+Mg) = 0.54-0.70$ и низкой степенью окисленности железа $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+}) = 0.05-0.11$. Применение геотермометра (Kranidiotis, MacLean, 1987; de Caritat et al., 1993; Jianchun et al., 1996) показывает, что образование железо-магнезиального хлорита происходило при температурах до 200 °С, что сопоставимо с результатами термобарогеохимических исследований кварца (150–195 °С) из железисто-кремнистых отложений. Железо-магнезиальные хлориты, температура образования которых с использованием хлоритового геотермометра составляет до 200 °С, описаны в некоторых осадочных бассейнах (Meunier, 1984; Aagaard, Helgeson, 1983). Полученные данные могут свидетельствовать о процессах, происходящих вблизи границы между стадиями позднего диагенеза и раннего катагенеза (Fairbridge, 1983, Логвиненко, Орлова, 1987; Дриц, Коссовская, 1989).

Заклучение

Таким образом, полученные минералогические наблюдения доказывают, что формирование кремнисто-железистых отложений на флангах колчеданных месторождений происходило не только путём осаждения железа и кварца из растворов, но и при непосредственном изменении гиалокластитовых отложений в результате многоступенчатого взаимодействия с океанической водой. Сильное уменьшение содержания алюминия и других относительно нерастворимых катионов при образовании Si-Fe ассоциаций требует большого притока морской воды. Безусловно, гидротермальные флюиды, содержащие H^+ , при смешении с морской водой, также как и

гальмиролиз, могли способствовать гидролизу алюмосиликатов и смектитизации гиалокластического материала с формированием аналогов придонных гидротермальных холмов. Однако, судя по литологическим и минералогическим наблюдениям, во многих случаях связь между формированием апогиалокластитовых кремнисто-железистых пород и гидротермальной деятельностью, вероятно, была парагенетической, а не генетической.

На интенсивность процессов подводного выветривания влияет разнородность компонентов, слагающих осадки, и их реакционная способность по отношению к морской воде и друг к другу и увеличение интенсивности биогенных процессов. Такими условиями для гальмиролиза, очевидно, обладали отдельные участки эффузивно-гиалокластитовых осадков колчеданоносных зон Уральского палеоокеанического бассейна. Формирование аутигенных минералов рассматривается как непосредственное следствие изменения гиалокластов, в результате которого выщелоченные компоненты здесь же мобилизовались для образования собственных минералов. Присутствие карбонатного вещества или биогенных образований усиливало процессы аутигенного минералообразования.

Установлено, что апогиалокластогенные хлориты отличаются от хлоритов из ореолов метасоматически изменённых пород колчеданных месторождений по оптическим, термическим показателям и по составу. Показано, что хлорит из метасоматически изменённых зон более магниевый, что отражает магниевый метасоматоз при отложении сульфидов, а апогиалокластогенный хлорит – железисто-магнезиальный с низкой степенью окисленности железа. Минеральные ассоциации и использование хлоритового геотермометра свидетельствуют о формировании современного облика кремнисто-железистых отложений на стадиях позднего диагенеза–раннего катагенеза.

Генетическое истолкование железоксидной минерализации определяет её поисковую значимость на колчеданное оруденение. Формирование апогиалокластитовых железистых отложений может фиксировать длительные перерывы в вулканизме, благоприятные для формирования колчеданных руд, и таким образом, являются признаком потенциального рудоносного уровня. Очевидно, что железоксидные проявления, сформированные при участии окисления сульфидов, являются прямым поисковым признаком, свидетельствующим о непосредственной близости сульфидных руд.

Работы выполнены в рамках государственной темы ГР № 01201350139 и программы УрО РАН № 15-11-5-23.

Литература

Аюпова Н.Р., Белогуб Е.В., Новосёлов К.А. Железисто-кремнистые образования как индикаторы колчеданного оруденения (на примере Бабарыкинского рудного поля, Южный Урал) // Литосфера. 2011. № 3. С. 117–134.

Аюпова Н.Р., Масленников В.В. Гальмиролититы Узельгинского колчеданосного поля (Южный Урал). Миасс: УрО РАН, 2005. 199 с.

Аюпова Н.Р., Масленников В.В. Биоминерализация в железисто-кремнистых отложениях колчеданных месторождений Урала // Доклады АН. 2012. Т. 442. № 5. С. 649–652.

Аюпова Н.Р., Масленников В.В. Биоморфные структуры в железисто-кремнистых отложениях колчеданосных палеогидротермальных полей Урала // Литология и полезные ископаемые. 2013. № 3. С. 1–20.

Витовская Н.В. Нонтронит – структура и генезис // Кора выветривания. Вып. 19. М.: Наука, 1986. С. 26–32.

Вознесенская Т.А. Апогиалокластические образования на Южном Урале (Магнитогорский мегасинклинорий) // Литология и полезные ископаемые. 1972. № 1. С. 160–165.

Грешнер С.Г. Атлас вулканических обломочных пород колчеданных рудных полей Южного Урала. М.: Наука, 1976. 144 с.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Сметтиты как индикаторы геологических обстановок на континентах и в океанах // Генезис осадков и фундаментальные проблемы литологии. М.: Наука, 1989. С. 7–37.

Зайкова Е.В., Зайков В.В. Признаки придонного гидротермального происхождения железисто-кремнистых построек Магнитогорско-Мугоджарской островодужной системы Урала // Металлогения древних и современных океанов–2003. Формирование и освоение месторождений в островодужных системах. Миасс: ИМин УрО РАН, 2003. С. 208–215.

Злотник-Хоткевич А.Г. Железистые и кремнисто-железистые осадки колчеданных месторождений // Кремнисто-железистые отложения колчеданосных районов. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. С. 45–52.

Иванова В.Л., Касатов М.К., Красавин Т.Н., Розанова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.

Кашишцев Г.Л. Петрохимические особенности изменения палагонитизированных базальтов на дне океана // Океанология. 1975. Т. 15. № 2. С. 282–288.

Коссовская А.Г., Гущина Е.Б., Дриц В.А., Дмитрик А.Л., Ломова О.С., Серебренникова Н.Д. Минералогия и генезис мезозойско-кайнозойских отложений Атлантического океана по материалам рейса 2 «Гломар Челленджер» // Литология и полезные ископаемые. 1975. № 6. С. 12–85.

Коссовская А.Г., Петрова В.В., Каледа К.Г., Соколова А.Л., Карнова Г.В. Минералогия преобразований олигоценых базальтов хребта Рейкьянес (скв. 407 DSDP) // Минеральные преобразования пород океанической коры. М.: Наука, 1984. С. 19–40.

Логвиненко Н.В., Орлова Л.В. Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Л.: Недра, 1987. 237 с.

Масленников В.В. Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 1999. 348 с.

Масленников В.В. Литогенез и колчеданобразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. 384 с.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р. Кремнисто-железистые породы Узельгинского колчеданосного поля (Южный Урал) // Литосфера. 2007. № 2. С. 106–129.

Минералы. Слоистые силикаты (сметтиты, хлориты, смешанослойные) / Справочник. М.: Наука, 1992. 662 с.

Петрова В.В., Воронин Б.И., Серебренникова Н.Д. Особенности подводного изменения основного стекла в скважине 160 рейса «Гломар Челленджер» // Литология и полезные ископаемые. 1980. № 2. С. 133–142.

Пуркин А.В., Денисова Т.А. Геологические критерии прогнозирования и поисков на Урале скрытых стратиформных медноколчеданных месторождений, сформированных по продуктам субмаринного выветривания базальтов. Свердловск: Уралгеология, 1987. 190 с.

Сафина Н.П., Масленников В.В. Рудокластиты колчеданных месторождений Яман-Касы и Сафьяновское, Урал. Миасс: УрО РАН, 2008. 260 с.

Хворова И.В., Воронин Б.И. О преобразовании гиалокластитов (на материале рифтовой зоны залива Таджура) // Литология и полезные ископаемые. 1986. № 4. С. 53–60.

Хворова И.В., Градусов Б.П., Ильинская М.Н. Гиалокластиты и некоторые особенности их

минерального преобразования // Литология и полезные ископаемые. 1974. № 3. С. 130–143.

Aagaard P., Helgeson H.C. Activity composition relations among silicates and aqueous solutions. II. Chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atoms on homological systems in montmorillonites, illites, admixed-layer clays // *Clays and Clay Minerals*. 1983. V. 31. P. 207–217.

Aumento F., Mitchell W.S., Fratta M. Interaction between sea water and oceanic layer two as a function of time and depth-I. Field evidence // *Canadian Mineralogist*. 1976. V. 14. P. 269–290.

Bischoff J.L. The Red Sea Geothermal deposits: Their mineralogy, chemistry, and genesis // In: *Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea*. New York: Springer, 1969. P. 368–401.

Bonatti E. Palagonite, hyaloclastites and alteration of volcanic glass in the ocean // *Bulletin of Volcanology*. 1965. V. 28. P. 257–269.

Brady P.V., Gislason S.R. Seafloor weathering controls on atmospheric CO₂ and global climate // *Ceochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. V. 61. P. 965–973.

Cathelineau M. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature // *Clay Minerals*. 1988. V. 23. P. 471–485.

Christidis G.E. Genesis and compositional heterogeneity of smectites. Part III: Alteration of basic pyroclastic rocks – a case study from the Troodos Ophiolite complex, Cyprus // *American Mineralogist*. 2006. V. 91. P. 685–701.

Davidson G.J., Stolz A.J., Eggins S.M. Geochemical anatomy of silica iron exhalites: evidence for hydrothermal oxyanion cycling in response to vent fluid redox and thermal evolution (Mt. Windsor Subprovince, Australia) // *Economic Geology*. 2001. V. 96. P. 1201–1226.

de Caritat P., Hutcheon J., Walshe J.L. Chlorite geothermometry: a review // *Clays and Clay Minerals*. 1993. V. 41. № 2. P. 219–239.

Fairbridge R.W. Syndiagenesis–Anadiagenesis–Epidiagenesis: phases in Lithogenesis // In: *Larson G. and Chilingar G.V. (Eds) Diagenesis in sediments and sedimentary rocks*, 2. Amsterdam: Elsevier Sci. Pub., 1983. P. 17–114.

Furnes H. Meta-hyaloclastite breccias associated with ordovician pillow lavas in the Solund area, West Norway // *Norsk Geologisk Tidsskrift*. 1972. V. 52. P. 386–407.

Grenne T., Slack J.F. Bedded jaspers of the Ordovician Lokken ophiolite, Norway: seafloor deposition and diagenetic maturation of hydrothermal plume-derived silica-iron gels // *Mineralium Deposita*. 2003. V. 38. P. 625–639.

Harder H. Nontronite synthesis at low temperatures // *Chemical Geology*. 1976. V. 18. № 3. P. 169–180.

Honnorez J., von Herzen R.P., Barret T.I., Borella P.E., Moorby S.A., Karato S. Hydrothermal mounds and young ocean crust of the Galapagos: preliminary deep sea drilling results // *Geological Society of America Bulletin*. 1981. V. 92. P. 457–472.

Jianchun L.U., Seccombe P.K., Walshe J.L. Conditions of chlorite growth in the Hill End goldfield, New South Wales, Australia: some predictions and evolutions // *The Canadian Mineralogist*. 1996. V. 34. P. 9–21.

Kranidiotis P., MacLean W.H. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec // *Economic Geology*. 1987. V. 82. P. 1898–1911.

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R. Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals // *Ore Geology Reviews*. 2012. V. 47. P. 5–41.

Meunier J.D. Les phenomenes d'oxydo-reduction dans le gisement urano-vanadifere de type tabulaire: les gres du Salt-Wash (Jurassique Superieur), district minier de Cottonwood-Wash (Utah, Etats Unis) // *Geol. Geoch. Uranium*, 1984. 200 pp.

Vorhies J.S., Gaines R.R. Microbial dissolution of clay minerals as a source of iron and silica in marine sediments // *Nature Geoscience*. 2009. V. 2. P. 221–225.

Williams D.L., Green K., van Andel T.H., von Herzen R.P., Dymond J.R., Crane K. The hydrothermal mounds of the Galapagos Rift: observations with DSRV Alvin and detailed heat flow studies // *Journal of Geophysical Research*. 1979. V. 84. P. 7467–7484.

Zang W., Fyfe W.S. Chloritization of the hydrothermally altered bedrocks at the Igarapé Bahia gold deposit, Carajás, Brazil // *Mineralium Deposita*. 1995. V. 30. P. 30–38.

Zierenberg R.A., Schiffman P., Jonasson I.R., Tosdal R., Pickthorn W., McClain J. Alteration of basalt hyaloclastite at the off-axis Sea Cliff hydrothermal field, Gorda Ridge // *Chemical Geology*. 1995. V. 126. P. 77–99.

Поступила в редакцию 22 августа 2014 г.