

УДК 553.48:550.8.013

## СОПОСТАВЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ В КУРИЛЬЩИКАХ РАЗНЫХ ТИПОВ ПО ДАННЫМ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Г.А. Третьяков, В.В. Масленников

*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс; genatret@yandex.ru*

## COMPARISON OF MINERAL ASSEMBLAGES IN VARIOUS SMOKERS: DATA ON PARAGENETIC ANALYSIS AND PHYSICO-CHEMICAL MODELING

G.A. Tretyakov, V.V. Maslennikov

*Institute of Mineralogy UB RAS, Miass; genatret@yandex.ru*

На основе физико-химического моделирования поведения элементов методом минимизации потенциала Гиббса впервые дана оценка вторичных преобразований различных пород в зависимости от их соотношений с нагретой морской водой в зоне рециклинга. Рассмотрены минеральные ассоциации, отлагающиеся при кондуктивном охлаждении раствора, покидающего зону реакции, что может интерпретироваться как один из механизмов формирования состава и зональности труб современных и древних курильщиков. Расчётные данные указывают на то, что температура в зоне взаимодействия морской воды с породами, их состав и «зрелость» гидротермальной системы являются важными факторами минералогического разнообразия рудных ассоциаций, отлагающихся на морском дне.

Илл. 4. Табл. 1. Библи. 28.

*Ключевые слова:* физико-химическое моделирование, взаимодействие морской воды с породами, минеральная ассоциация, трубы курильщиков, экстракция элементов, колчеданные месторождения.

On the basis of physico-chemical modeling of elemental behavior using minimization of Gibbs energy, the alteration of various rocks is estimated for the first time depending on their ratios with heated seawater in the recycling zone. The mineral assemblages precipitated during conductive cooling of the fluid, which escapes from reaction zone, are considered and this may be interpreted as one of mechanisms of formation of composition and zonation of chimneys of modern and ancient smokers. The calculation data indicate that the temperature in the seawater/rock interaction zone, the composition of rocks, and the maturity of the hydrothermal system are key factors of mineralogical diversity of seafloor ore assemblages.

Figures 4. Table 1. References 28.

*Key words:* physico-chemical modeling, seawater-rock interaction, mineral assemblage, smoker chimneys, extraction of elements, massive sulfide deposits.

### Введение

На текущий момент в океанах обнаружено более 110 гидротермальных систем действующих и потухших чёрных курильщиков. Наиболее значительные результаты по минералогии современных

сульфидных руд приводятся в многочисленных работах [2–4, 6, 13–17; и др.].

К настоящему времени стало понятно, что, кроме высокотемпературных чёрных курильщиков, в гидротермальных плюмах которых в основном участвуют сульфиды, широким распространением

пользуются белые курильщики, отлагающие ангидрит, опал или барит, жёлтые курильщики – источники дисперсной серы, а также диффузоры, мерцающие тёплыми истощёнными гидротермальными флюидами. Серые курильщики, которые кроме сульфидных частичек извергают барит и опал, часто объединяют в одну группу с чёрными курильщиками, хотя минералогические и геохимические различия их при детальном изучении становятся очевидными. Между собой гидротермальные трубы чёрных курильщиков нередко обнаруживают существенные различия в минеральной зональности и в составе редких минералов.

Меньше сведений в литературе о древних чёрных курильщиках, фрагменты которых в последние годы найдены в рудах колчеданных месторождений Урала, Рудного Алтая, Понтид и Хокуроко [8, 9, 25, 26]. При изучении минерального и микроэлементного составов древних чёрных курильщиков стало очевидно, что высказанное ранее предположение об идентичности современных и древних чёрных курильщиков не в полной мере нашло своё подтверждение. Пришло понимание того, что гидротермальные трубы колчеданных месторождений в ряде случаев несут как черты сходства с современными чёрными курильщиками, так и существенно отличаются от последних по минералогическим и геохимическим особенностям. Назрела необходимость объяснения причин многообразия колчеданнообразующих систем не только с позиций рудно-формационного анализа, но и на основе минералого-геохимических исследований гидротермальных труб, вскрывающих различные параметры условий минералообразования, с привлечением физико-химического моделирования.

Работами сотрудников Института минералогии УрО РАН по исследованию минерального состава и зональности труб древних и современных чёрных курильщиков установлена зависимость состава ассоциаций редких минералов от соотношения главных минералов. Например, для месторождений уральского типа показано, что по мере увеличения в трубах количества сфалерита, кварца, барита (по отношению к халькопириту) изоморфные формы вхождения элементов сменяются их теллуридными и арсенидными минералами, а затем галенит-золото-блёкловорудными ассоциациями. Для каждого рудно-формационного типа месторождений эта последовательность своя [20–22].

В рудах 32-х колчеданных месторождений Урала, Рудного Алтая, Понтид и Хокуроко обнаружены

разнообразные по минеральному составу палеокурильщики, являющиеся близкими аналогами современных чёрных, серых, белых и мерцающих (бесцветных) курильщиков Тихого и Атлантического океанов. Палеокурильщики, как и их современные аналоги, формируют холмообразные сульфидные постройки, залегающие на ультрамафитовых, базальтовых, риолит-базальтовых и риолитовых комплексах, нередко в ассоциации с яшмами и углеродистыми алевропелитами [7, 8, 20–22]. Единство представлений о генезисе древних и современных чёрных курильщиков обеспечивается сходством поведения систем в процессе взаимодействия нагретой морской воды с породами, определяющими состав высокотемпературных гидротермальных флюидов, из которых отлагаются рудные минералы. Задачей данной статьи является выяснение причин минералогического разнообразия палеокурильщиков и их современных аналогов, принадлежащих к различным рудно-формационным типам колчеданных месторождений, а также зависимость минерального состава палеокурильщиков от состава пород рудовмещающих формаций.

Поведение рудных элементов в гидротермальных системах с участием морской воды ранее рассматривалось во многих публикациях. Среди экспериментальных исследований следует отметить работы Д. Аллена (D. Allen), Д. Бишофа (J. Bischoff), Д. Жанецки (D. Janecky), М. Мотла (M. Mottl), Д. Сиуолда (J. Seewald), У. Сейфрида (W. Seyfried), Х. Холланда (H. Holland) и других ученых. Они послужили основой и материалом для сравнения физико-химического моделирования взаимодействия вода–порода в высокотемпературных гидротермальных системах. В этом направлении много работали Д. Гричук, Б. Рыженко, М. Тиви (M. Tivey), У. Шэнкс (W. Shanks), Д. Паландри (J. Palandri), В. Бах (W. Bach).

По предыдущим результатам физико-химического моделирования поведения химических элементов в системах с нагретой морской водой, взаимодействующей с перидотитом, базальтом, дацитом и осадком, обогащённым органическим веществом, подтверждена зависимость формирования минерального состава труб курильщиков от градиента температуры в стенке постройки, состава и соотношения материнской породы с морской водой в зоне реакции [7, 10, 11]. Установлено, что максимальная экстракция главных рудообразующих элементов колчеданных месторождений происходит, например, из базальта в восстановительных

условиях, возможно, с добавкой магматического флюида в систему [11, 23]. В рамках модели рециклинга наиболее вероятным источником металлов для гидротермальных рудообразующих систем дна океана являются породы основного состава – габбро или базальты [11]. Расчётные результаты подтверждают эмпирические данные об эволюции типохимизма сульфидов по мере «созревания» гидротермальной системы [7, 10].

В данной статье на основе моделирования кондуктивного охлаждения горячего раствора от 350 до 2 °С по схеме последовательного проточного реактора [5] при различных соотношениях порода/морская вода рассчитаны варианты возможной минеральной зональности труб чёрных курильщиков применительно к разным рудно-формационным типам колчеданных месторождений.

Однако, для физико-химического взаимодействия придонных пород с морской водой имеется ряд задач, требующих своего разрешения. Например, каким будет поведение раствора при прохождении пород различного состава? Как будет влиять на концентрацию элементов в растворе и отлагающиеся минеральные ассоциации последовательность реагирования морской воды с породами (например, перидотит→базальт или базальт→перидотит и т.д.)? Каков вклад магматического флюида в формирование рудных отложений? Также требуют уточнения недостаточно рассмотренные на данный момент физико-химические модели окисления руд в субмаринных условиях и ряд других задач, решение которых приведёт к всестороннему пониманию эволюции рудного вещества в природных процессах.

### Методы исследования

В основе исследований лежат методы парагенетического и микрофациального анализа зональности труб древних и современных курильщиков применительно к различным рудовмещающим комплексам [9] и их сравнительный анализ с результатами физико-химического моделирования. Эти методы позволяют выявить минералогическую специализацию гидротермальных труб, принадлежащих к различным типам колчеданных месторождений.

Методические приёмы и исходные параметры построения физико-химических моделей описаны нами ранее [7, 23]. При постановке задачи предполагалось, что источником рудных элементов в гидротермальных океанических системах являются

породы морского дна (базальты, перидотиты, дациты осадки), взаимодействующие с морской водой в зонах теплового влияния магматического очага. Моделирование взаимодействия морской воды с окружающими породами выполнялось в программе «Селектор» [12] в зависимости от соотношения порода/морская вода. Мультисистема для моделирования включала 48 элементов, зависимые компоненты водного раствора, газовой смеси и твёрдые фазы (матрица автоматически переформатировалась в соответствии с исходным составом расчётной системы). Средний состав пород и морской воды, использованный в расчётах, приведён в таблице. Термодинамика зависимых компонентов взята по известным работам и базам данных (подробнее см. [7]).

При моделировании 1 кг породы реагировал с 1 л морской воды при температуре 350 °С и давлении 25 МПа по схеме степени протекания реакции, параметра  $\xi = \lg(\text{порода/морская вода})$ . Построение графиков выполнялось по специальной методике и написанному на языке VBA алгоритму для наглядности отображения информации, рассчитываемой в программе «Селектор». Для определённых соотношений порода/морская вода (П/МВ)  $\eta = 0.01, 0.025, 0.05 (0.055 \text{ для дацита}) \text{ и } 0.075$  выполнено моделирование кондуктивного охлаждения реакционно-го гидротермального раствора до придонной температуры 2 °С по схеме проточного реактора [5] с шагом 5°. Рассчитанные минеральные ассоциации сравнивались с природными парагенезисами труб курильщиков применительно к соответствующему типу взаимодействующих пород.

### Минеральные парагенезисы курильщиков

На Урале хорошо сохранившиеся трубы чёрных курильщиков колчеданных месторождений связаны с ультрамафитовыми (атлантический тип – месторождение Дергамыш), мафитовыми (кипрский тип – Бурибай), бимодальными мафическими (уральский тип – Юбилейное, Султановское, Яман-Касы, Молодёжное, Узельга-4, Валенторское) и бимодальными фельзическими (куроко или баймакский тип – Октябрьское, Таш-Тау, Узельга-1, Талганское, Александринское) комплексами. Палеокурильщики обнаружены в рудах месторождения Сафьяновское (алтайский или иберийский тип), рудовмещающими породами которых являются риодациты, переслаивающиеся с углеродистыми сланцами.

Таблица

## Химический состав пород и морской воды, использованный в расчётах

Table

## Chemical composition of rocks and seawater used in calculations

	Перидотит		Базальт		Дацит		Осадок		Морская вода		
	мас. %	n	мас. %	n	мас. %	n	мас. %	n		моль/кг H <sub>2</sub> O	
S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	44.09	4	50.7	3478	65.38	251	64.39		Ag	2.0 × 10 <sup>-11</sup>	
TiO <sub>2</sub>	0.08	4	1.42	3483	0.62	251	0.33		Al	1.1 × 10 <sup>-9</sup>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.86	4	15.16	3477	14.96	251	8.01		As	1.6 × 10 <sup>-8</sup>	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44	4	0.05	199					Au	1.0 × 10 <sup>-13</sup>	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.24	4	1.04	113	1.48	36	2.70		Ba	1.09 × 10 <sup>-7</sup>	
FeO	7.02	4	8.97	113	3.82	36			Bi	1.4 × 10 <sup>-13</sup>	
NiO	0.28	4	0.03	12					Br	1.05 × 10 <sup>-5</sup>	
MnO	0.17	4	0.18	1251	0.13	250	0.02		C	2.25 × 10 <sup>-3</sup>	
MgO	40.48	4	7.61	3543	1.68	251	1.81		Ca	0.0103	
CaO	1.76	4	11.64	3479	4.54	251	1.68		Cd	6.0 × 10 <sup>-10</sup>	
Na <sub>2</sub> O	0.15	4	2.50	3458	4.04	251	0.72		Cl	0.5459	
K <sub>2</sub> O	0.05	4	0.19	3465	1.41	251	1.48		Co	2.0 × 10 <sup>-11</sup>	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0.16	3305	0.17	241	0.20		Cr	4.0 × 10 <sup>-9</sup>	
H <sub>2</sub> O	1.29	4	0.29	136	0.83	40	13.97		Cu	2.4 × 10 <sup>-9</sup>	
CO <sub>2</sub>	0.07	4			0.26	20			F	6.84 × 10 <sup>-5</sup>	
C <sub>орг.</sub>							3.99		Fe	5.4 × 10 <sup>-10</sup>	
	Грамммы на тонну									H	1.4 × 10 <sup>-3</sup>
CO <sub>2</sub>			257	92					I	3.6 × 10 <sup>-9</sup>	
F			284	47	656	3			K	0.0102	
Cl	975	4	129	314	3291	16			Mg	0.0527	
N <sub>2</sub>			0.077	8					Mn	3.6 × 10 <sup>-10</sup>	
Ag	0.05 <sup>1)</sup>		0.023	90	0.807	5	0.48 <sup>3)</sup>	98	N	1.04 × 10 <sup>-3</sup>	
Au	0.003	34	0.0012 <sup>2)</sup>		0.000831	3	0.029 <sup>3)</sup>	54	Na	0.4689	
As	0.635	41	0.17	86	22.3	7	27 <sup>3)</sup>	2953	Ni	8.2 × 10 <sup>-9</sup>	
Ba	11.5	4	49	602	388	184	619		O	0.1196	
Bi	0.005 <sup>1)</sup>		0.007	172	0.044	3	0.375	71	P	2.0 × 10 <sup>-6</sup>	
Cd	0.06 <sup>1)</sup>		0.143	199	0.161	3	1.75 <sup>3)</sup>	817	Pb	1.3 × 10 <sup>-11</sup>	
Co	117.5	4	44	411	11	78	5		S	0.028	
Cr					12	112	49		Sb	1.64 × 10 <sup>-9</sup>	
Cu	14.5	4	83	426	23	97	29		Se	2.0 × 10 <sup>-9</sup>	
Ni					11.5	125	35		Si	9.97 × 10 <sup>-5</sup>	
Pb	1.25	4	0.684	458	7.7	111	34		Sr	8.9 × 10 <sup>-5</sup>	
S	1283	123	1011	144	1857	18	1690 <sup>3)</sup>	1024	Te	5.51 × 10 <sup>-13</sup>	
Sb	0.216	53	0.018	81	1.06	7	2.14 <sup>3)</sup>	909	Zn	5.4 × 10 <sup>-9</sup>	
Se	0.095	19	0.327	68	0.218	3	13.09 <sup>3)</sup>	133			
Sr	36.725	4	137	664	267	157	145				
Te	0.001 <sup>1)</sup>		0.003	12	0.012	3	15.16 <sup>3)</sup>	91			
Zn	50.75	4	92	400	96	100	75				

*Примечание.* n – число анализов. <sup>1)</sup> содержания по [1]; данные по перидотиту (n = 4) взяты из [24], содержания Au, As, S, Sb, Se в гипербазитах Атлантики от 64° с.ш. до 64° ю.ш. ([19]; <http://www.earthchem.org/petdb>); состав базальта из того же источника (выборка включает только анализы базальтового стекла), <sup>2)</sup> содержания Au по [18]; состав дацита из выборки по всем океанам базы данных PetDB [19]; <http://www.earthchem.org/petdb>); состав осадка по [28], <sup>3)</sup> средние содержания для осадков океана из базы данных SedDB ([19]; <http://www.earthchem.org/seddb>); солевой состав морской воды [27].

*Notes.* n – number of analyses. <sup>1)</sup> contents after [1]; data on peridotite (n = 4) are from [24], the contents of Au, As, S, Sb and Se of the Atlantic ultramafic rocks from 64° N to 64° S are from ([19]; <http://www.earthchem.org/petdb>); composition of basalts is from the same source (data include only analyses of basaltic glass), <sup>2)</sup> Au content is after [18]; composition of dacite from all oceans are from PetDB database ([19]; <http://www.earthchem.org/petdb>); composition of sediment is after [28], <sup>3)</sup> average contents of elements of oceanic sediments are from SedDB database ([19]; <http://www.earthchem.org/seddb>); salt composition of seawater is after [27].

Количество колломорфного пирита, изокубанита и псевдоморфного пирита и марказита по пирротину уменьшается в рудно-формационном ряду месторождений и сопровождается увеличением содержания сфалерита, галенита, борнита, блёклых руд, самородного золота и барита. Предполагается, что в этом же ряду, за исключением Сафьяновского месторождения, буферная ёмкость вмещающих пород при взаимодействии с растворами уменьшается, а фугитивность серы и кислорода возрастает. Трубы месторождения Дергамыш, как и трубы чёрных курильщиков, формирующиеся на серпентинитах Срединно-Атлантического хребта, содержат изокубанит, сульфиды кобальта, самородное золото, электрум и касситерит. Трубы месторождения Бурибай сходны с постройками чёрных курильщиков Восточно-Тихоокеанского поднятия по минеральной зональности и отсутствию аксессуарных минералов. Трубы месторождений уральского и баймакского типов близки к современным серым и белым курильщикам внутридуговых вулканов и рифтов Западной Пацифики. Однако трубы месторождений уральского типа содержат обильные и разнообразные теллуриды, арсениды и сульфоарсениды, в то время как в трубах месторождений типа куроко (или баймакского) эти минералы (за исключением гессита) встречаются редко. В пределах ряда подтипов месторождений уральского типа фробергит-алтаит-теллуоровисмутитовые ассоциации сменяются золото-теннатит-гесситовыми по мере увеличения в разрезе количества кислых вулканитов.

При внимательном рассмотрении обнаруживаются признаки влияния подрудных осадочных пород, богатых органическим веществом, на минералогию труб, например, Сафьяновского месторождения. По геологической позиции и минеральному составу эти палеокурильщики похожи на чёрные и мерцающие курильщики трога Окинава. Как и их современные аналоги, они содержат не только теллуриды висмута, серебра, сульфосениды кобальта и железа, но и сульфосоли Ag и Pb, самородное золото, а также оловянную минерализацию, представленную моусонитом и станноидитом. В трубах Сафьяновского месторождения, как и в некоторых трубах Николаевского на Рудном Алтае, наблюдается «запрещённое» сочетание арсенида пирита и псевдоморфоз пирита по пирротину с блёклыми рудами и энаргитом, что свидетельствует о широком диапазоне вариаций физико-химических параметров минералообразования. Важным индикатором

воздействия органического вещества на флюиды является присутствие самородного висмута (Артемьевское месторождение, Алтай) в ассоциации с арсенида пиритом и серебросодержащими блёклыми рудами. Следует заметить, что в палеокурильщиках Рудного Алтая, несмотря на аналогичную связь с кислыми вулканитами и углеродистыми алевропелитами, не обнаружены реальгар, аурипигмент и сульфосоли свинца, широко представленные в современных серых и мерцающих курильщиках Западно-Тихоокеанского пояса, ассоциирующих с дацитами и риолитами.

В ряде публикаций показаны существенные отличия минерального состава как современных, так и древних чёрных курильщиков, сформированных на базальтовом основании в различных обстановках. Кроме влияния вмещающих пород важным фактором разнообразия минерального состава палеокурильщиков является «зрелость» гидротермальных систем, которая коррелирует с геотектоническими обстановками, режимами вулканизма и положением в геологическом разрезе. Для современных курильщиков «зрелость» гидротермальных систем возрастает от быстро- к медленноспрединговым СОХ, горячим точкам и островодужным бассейнам. В этом же направлении в трубах возрастает количество теллуридов, затем барита, галенита и сульфосолей. Рудовмещающие базальты и рудные тела «незрелых» магматогенно-гидротермальных систем древних комплексов перекрыты тоже базальтами (кипрские месторождения, Кюре в Понтидах, Бурибай на Урале). Палеокурильщики этих месторождений, как и чёрные курильщики быстроспрединговых СОХ, почти не содержат аксессуарных минералов. Для более «зрелых» магматогенно-гидротермальных систем характерно перекрытие рудовмещающих базальтов надрудными кислыми эффузивами или вулканогенно-осадочными отложениями (Юбилейное, Султановское, Узельга-2) В трубах таких гидротермальных систем появляются обильные теллуриды, блёклые руды и самородное золото. В полициклических разрезах «зрелость» гидротермальных систем возрастает вверх по разрезу (Узельгинский и Маканский рудные узлы) по мере увеличения доли осадочных пород (уменьшения интенсивности вулканизма). В этом же направлении теллуридные ассоциации сменяются золото-галенит-блёкловорудными. Наиболее «зрелые» магматогенно-гидротермальные системы существовали, очевидно, при формировании большинства месторождений куроко и алтай-

ского типов, отличающихся высоким отношением седиментационных и эффузивных фаций. В трубах таких месторождений доминируют барит, сфалерит, блёклые руды, отсутствуют псевдоморфозы по пирротину и изокубанит. Исключение представляют месторождения, в подрудной толще которых встречаются чёрные сланцы (Николаевское).

Локальные вариации физико-химических параметров среды минералообразования являются важнейшими факторами минерального разнообразия палеокурильщиков. Их влияние распознаётся, порой, в пределах одного и того же месторождения. Как правило, на многих месторождениях могут быть обнаружены разнообразные по минеральному составу трубы палеокурильщиков, образующие минералогические ряды. Так, на месторождениях атлантического и кипрского типов наблюдается смена пирит-халькопиритовых труб ковеллин-сфалерит-пирротин-пиритовыми диффузорами. В конце рядов при нарастании количества кальция, кварца и сфалерита появляются касситерит (Дергамыш), редкие галенит и блёклые руды. Предполагается, как и в современных курильщиках, что в этом же направлении падают температуры минералоотложения и нарастает степень окисленности гидротермальных флюидов. На месторождениях уральского типа (понтийского подтипа) такие минералогические ряды более выразительные: пирит-халькопиритовые трубы сменяются пирит-марказит-сфалерит-халькопиритовыми, затем кварц-барит-сфалеритовыми и/или их пиритовыми разновидностями. В этом же ряду по мере увеличения в трубах количества сфалерита и/или пирита, кварца и/или барита наблюдается смена разнообразных теллуридных и арсенидных ассоциаций гессит-золото-галенит-блёкловорудными иногда с борнитом и ковеллином, магнетитом и гематитом. Менее контрастными являются минералогические ряды труб на месторождениях куроко и алтайского типов. В них по мере увеличения количества сфалерита и барита возрастают содержания галенита, электрума и блёклых руд (тетраэдрит). Особенно контрастным минеральный ряд выглядит на Сафьяновском месторождении, где в трубах по мере повышения содержания эвгедрального барита и сфалерита и снижения халькопирита, наблюдается смена теллуридно-глаукоdotовых ассоциаций галенит-золотосульфосольными. Таким образом, установлено, что изменения минеральных ассоциаций в пределах каждого ряда отражают понижение температуры и нарастание локальной окисленности флюидов, что

объясняется увеличением роли морской воды в минералообразующих процессах. Эта идея подтверждена натурными наблюдениями, поскольку аналогичные минеральные ряды курильщиков обнаружены и на современных гидротермальных полях.

### Физико-химическое моделирование

Для системы перидотит–морская вода расчётами установлено, что основными отлагающимися рудными минералами в высокотемпературной области являются: при низких значениях отношения порода/морская вода ( $\eta = 0.01$ ) пирротин и пирит, для средних  $\eta$  (0.025 и 0.05) – пирит, для  $\eta = 0.075$  – пирит с подчинённым халькопиритом, к которым при  $T \leq 260$  °C присоединяются сфалерит, второстепенные ковеллин, галенит и другие минералы (рис. 1).

Поведение «базальтового» раствора несколько отличается от «перидотитового» (рис. 2). Так, при  $\eta = 0.01$  образуется практически мономинеральный пирит с редкой примесью ковеллина и халькозина – минералов, характерных для современных и древних диффузоров. Для  $\eta = 0.025–0.075$  в высокотемпературной зоне отлагается пирротин ( $\eta = 0.025, 0.05$  и  $0.075$ ), блёклые руды ( $\eta = 0.025$ ) и халькопирит ( $\eta = 0.025$ ), к которым при понижении температуры последовательно присоединяются пирит, сфалерит, борнит, халькозин, ковеллин, опал в ассоциации с редким галенитом и барит. Подобная картина наблюдается и для  $\eta = 0.075$ , однако содержания твёрдых фаз в охлаждающейся системе заметно уменьшается. Следует отметить концентрацию акцессорного линнеита-полидимиита на среднетемпературной границе халькопирита с борнитом и халькозином.

По расчётам в системе с дацитом при  $\eta = 0.01$  и  $0.025$  отлагается практически биминеральная ассоциация пирит + аморфный кремнезём, к которым присоединяется барит ( $T \leq 150$  °C) (рис. 3). Для  $\eta = 0.055$  по мере остывания гидротермального флюида характерен ряд пирротин ( $T \geq 325^\circ$ ) + сфалерит, пирит и галенит ( $T \leq 325^\circ$ ) + аморфный кремнезём ( $T \leq 285^\circ$ ), аурипигмент ( $T \leq 110^\circ$ ) и барит ( $T \leq 105^\circ$ ). В подчинённых количествах выделяются теннантит, молибденит, стибнит, самородный селен, аргентит, монтмориллонит, ± ковеллин. Аналогичная картина наблюдается и для  $\eta = 0.075$ . Примечательно, что в расчётах с дацитом отсутствует халькопирит, широко развитый в базальтовой системе, а галенит, наоборот, выделяется в больших коли-

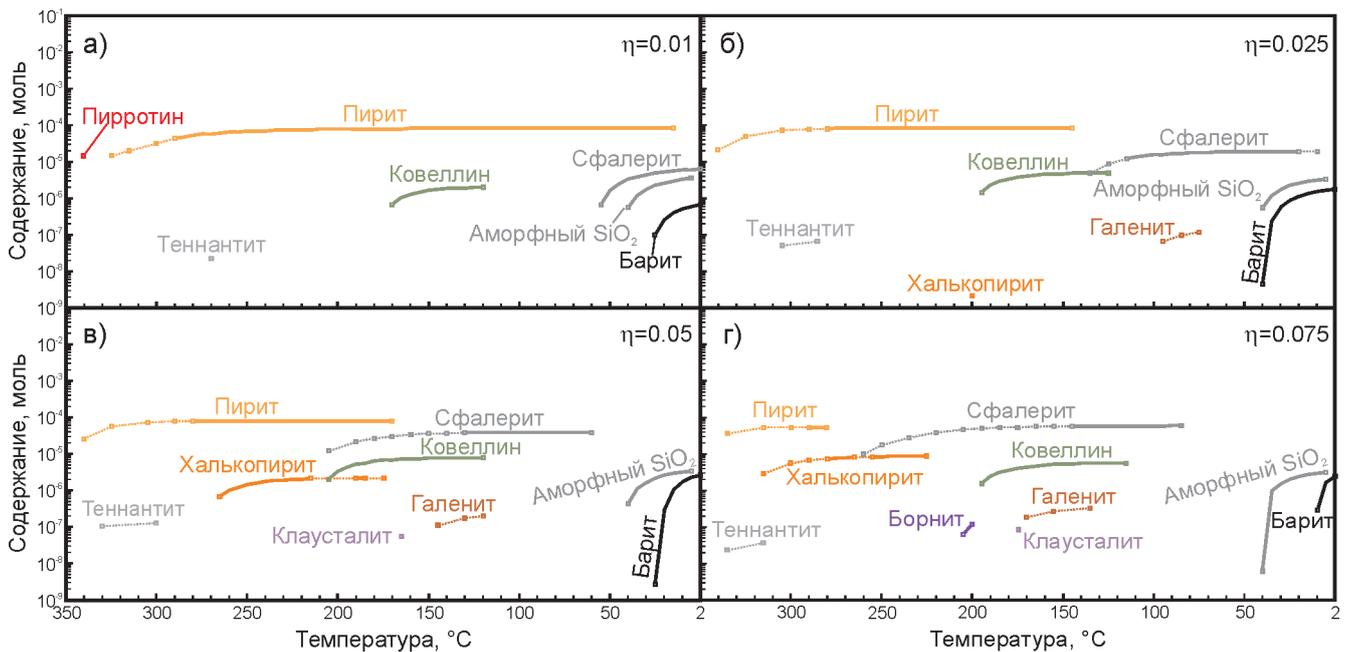


Рис. 1. Минеральные ассоциации, отлагающиеся из кондуктивно охлаждающегося раствора, полученного при взаимодействии перидотита с морской водой при температуре 350 °C и давлении 25 МПа.

Соотношения порода/морская вода ( $\eta$ ): а) 0.01, б) 0.025, в) 0.05, г) 0.075. Шаг расчётов по температуре 5°. На каждом шаге сформировавшиеся твёрдые фазы исключались из системы и в дальнейших расчётах не участвовали (схема последовательного проточного реактора [5]). Графики отстроены с накопленным итогом, пунктирными линиями соединены точки на интервалах, где минерал не отлагается. Кремнезём в системах рассчитывался на аморфный  $\text{SiO}_2$ .

Fig. 1. Mineral assemblages precipitated from conductively cooled fluid after interaction of peridotite and seawater at temperature of 350 °C and pressure of 25 MPa.

Rock/seawater ratios ( $\eta$ ): а) 0.01, б) 0.025, в) 0.05, г) 0.075. Calculation step is 5 °C. The solid phases at each step were subtracted from the system (scheme of flow reactor) [5]. Solid lines indicate continuous precipitation in the temperature range. Dotted lines indicate no precipitation in the temperature range. Silica in the system was calculated for amorphous  $\text{SiO}_2$ .

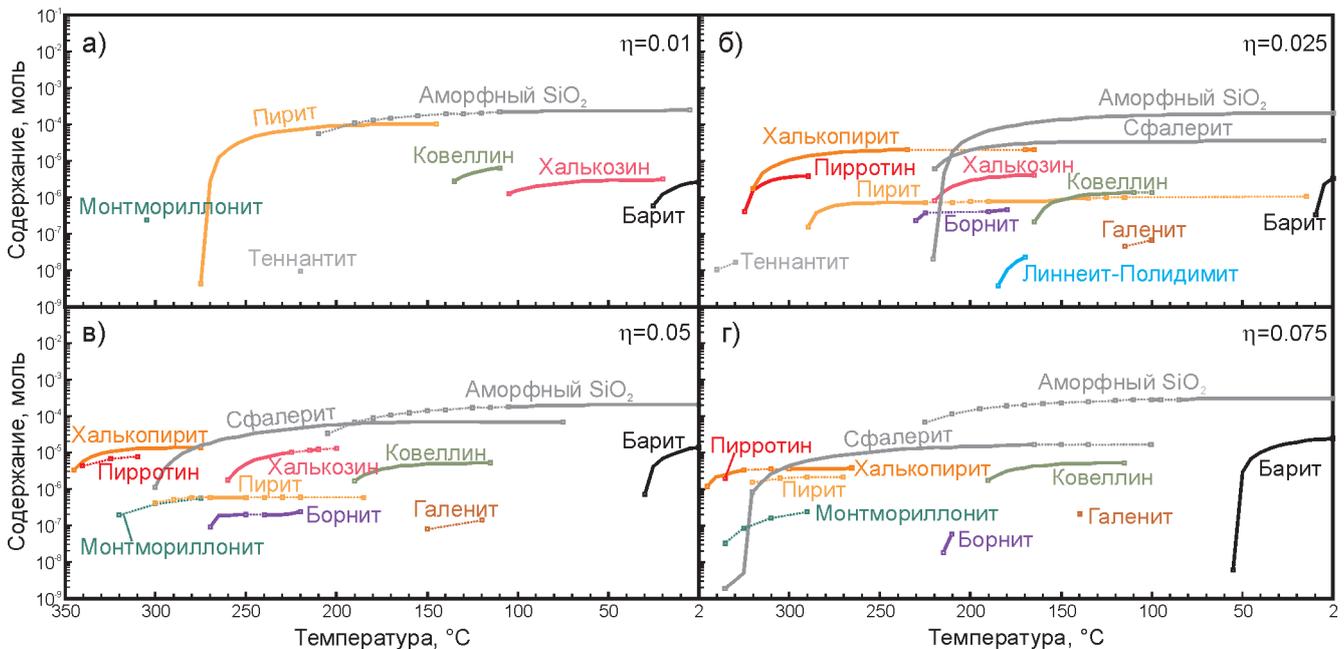


Рис. 2. Минеральные ассоциации, отлагающиеся из кондуктивно охлаждающегося раствора в системе с базальтом (см. рис. 1).

Fig. 2. Mineral assemblages precipitated from conductively cooled fluid after interaction with basalt (see Fig. 1).

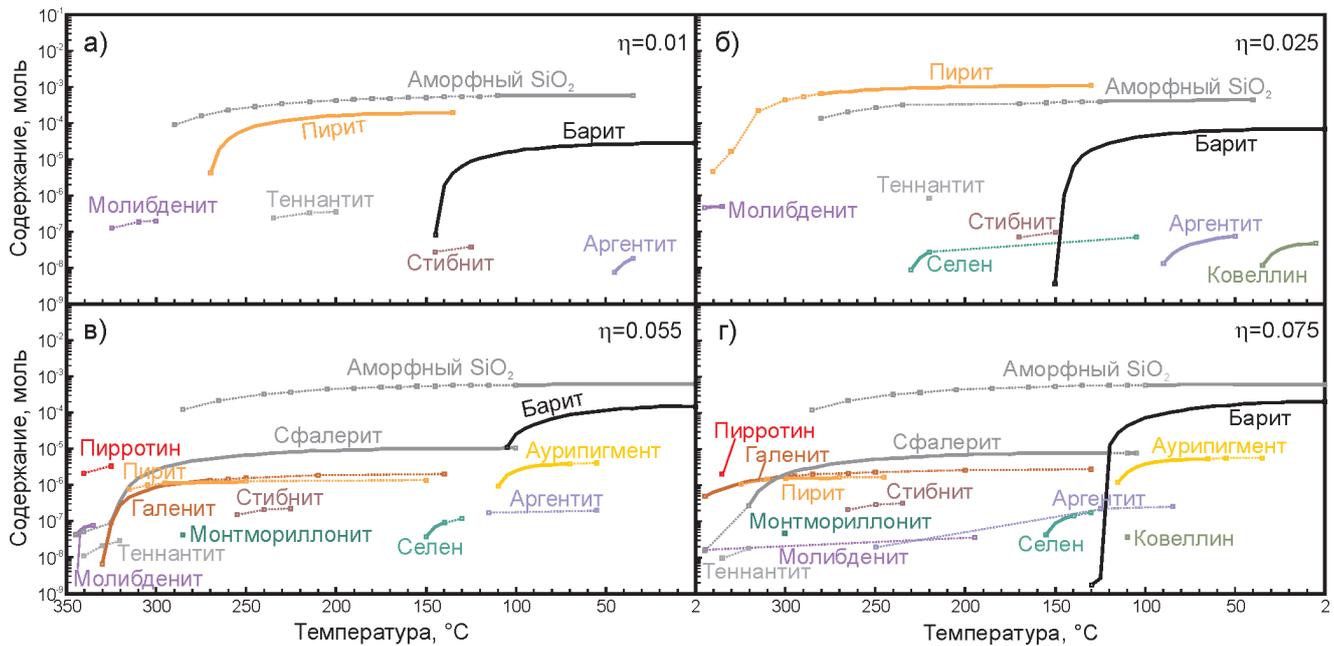


Рис. 3. Минеральные ассоциации, отлагающиеся из кондуктивно охлаждающегося раствора в системе с дацитом (см. рис. 1).

Для варианта в) соотношение порода/морская вода = 0.055 вследствие отсутствия решения в программе «Селектор» для  $\eta = 0.05$ .

Fig. 3. Mineral assemblages precipitated from conductively cooled fluid after interaction with dacite (see Fig. 1).

For scenario v), the rock/seawater ratio = 0.055 due to the absence of solution in the Selektor program for  $\eta = 0.05$ .

чествах. В низкотемпературной области диаграммы состав расчётных минералов, которой можно интерпретировать как соответствующий оболочке труб, доминируют барит и опал.

Система с осадком имеет свои минералого-геохимические особенности вследствие присутствия органического вещества (рис. 4). Главное отличие заключается в появлении графита за счёт разложения органики ( $\eta > 0.01$ ). При низких  $\eta$  ( $\leq 0.01$ ) среди рудных минералов преобладает пирит, средних – пирротин + пирит ( $\eta = 0.025$ ), пирротин + сфалерит ( $\eta = 0.05$ ) и заметно в меньших объёмах пирротин + пирит + галенит + сфалерит ( $\eta = 0.075$ ). Как и в системе с дацитом, отмечается повышенное количество отлагающегося аморфного кремнезёма. В целом, в высокотемпературной области доминирует пирротин, который по мере снижения температуры сменяется пиритом и сфалеритом, и, наконец, в низкотемпературной зоне опалом, аурипигментом, иногда баритом. Присутствует также широкий спектр второстепенных минералов. Следует заметить, что в данном случае сильно восстановленные флюиды не насыщены относительно халькопирита.

## Обсуждение результатов

Сравнивая результаты расчётов по взаимодействию нагретой морской воды с породами разного состава и отложению минералов из охлаждающихся флюидов с природными объектами, можно констатировать в большинстве случаев их взаимное соответствие. Например, расчёты в системе с высоким отношением перидотит/морская вода в значительной мере сопоставимы с общей минералогической зональностью труб чёрных курильщиков, сформированных на ультрамафитовом субстрате (поле Рейнбоу, месторождение Дергамыш на Урале). В зоне А (оболочка, 50–200 °С) развиты опал→сфалерит→борнит ± ковеллин, в зоне В (запечатанный канал) – халькопирит→пирит→блёклые руды или пирротин. Все эти минералы (± миллерит) встречаются в трубах современных чёрных курильщиков, сформированных на ультрамафитах. Однако в современных трубах с ковеллином обычно ассоциирует дигенит, а, судя по результатам моделирования, с ковеллином должны ассоциировать галенит и клаусталит. В современных курильщиках в этой зоне пока встречен лишь селенистый

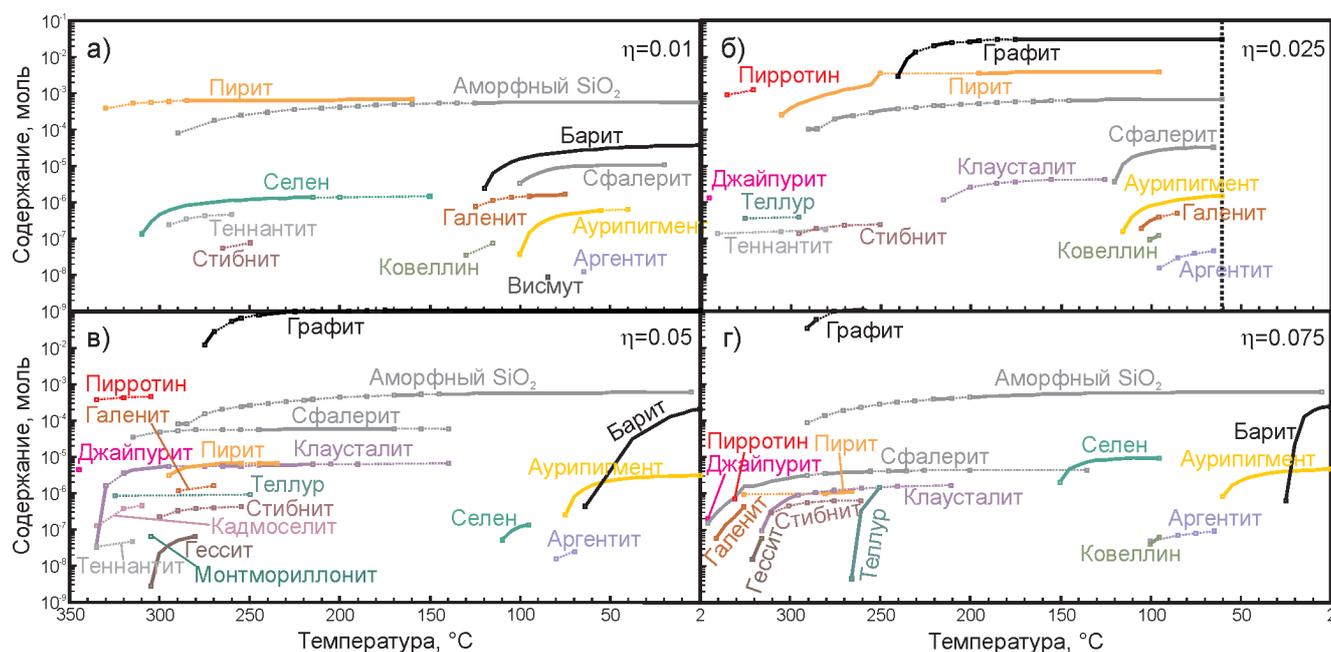


Рис. 4. Минеральные ассоциации, отлагающиеся из кондуктивно охлаждающегося раствора в системе с осадком, обогащённым органическим веществом (см. рис. 1).

Для варианта б) отсутствуют решения для температур ниже 60 °С.

Fig. 4. Mineral assemblages precipitated from conductively cooled fluid after interaction with sediment enriched in organic matter (see Fig. 1).

For scenario б), there is no solutions for temperatures below 60 °С.

галенит и очень редкий гринокит [3, 6]. В результатах расчётов отсутствуют пентландит, колорадоит, арсениды и сульфоарсениды Fe и Co, самородное золото, обычно ассоциирующие с борнитом и халькопиритом (поле Рейнбоу). Блёклые руды в каналах современных чёрных курильщиков этого типа пока не обнаружены, имеются лишь единичные находки в палеотрубах месторождения Дергамыш. Следует отметить, что при низком отношении перидотит/морская вода в трубах доминирует пирит и пирротин при второстепенном сфалерите, что соответствует зональности вюртцит-пирротин-пиритовых диффузоров поля Рейнбоу и месторождения Дергамыш.

Расчётные данные в системе базальт/морская вода в целом не противоречат минералогической зональности пирит-сфалерит-халькопиритовых труб чёрных курильщиков, сформированных на базальтах. Концентрация акцессорного линнеита-полидимита на среднетемпературной границе халькопирита с борнитом и халькозином характерна для труб чёрных курильщиков, сформированных на базальтовом основании САХ. Галенит ассоциирует с ковеллином и сфалеритом в низкотемпературной области. При высоких температурах (250–340 °С) и отношениях базальт/морская вода = 0.075 отмеча-

ется халькопирит-сфалерит-пиритовый парагенезис, как это наблюдается на месторождении Яман-Касы (Урал), с редким гринокитом. Галенит и теннантит иногда встречаются в трубах некоторых современных рудных построек, сформированных на базальтах (поля Снейк Пит, Менез Гвен, ТАГ). В палеокурильщиках на базальтовом основании они, как и некоторые другие акцессорные минералы, не встречаются (Бурибай на Урале, Кюре в Понтидах и кипрские месторождения). Исключение представляют палеокурильщики, сформированные на бонинит-базальтовом основании (Юбилейное, Султановское), перекрытые кислыми вулканитами.

В расчётной системе дацит/морская вода последовательность отложения минералов с понижением температуры напоминает зональность некоторых миоценовых палеокурильщиков провинции Хокуроко (месторождения Эзури и Мотояма). Для них характерен широкий набор второстепенных минералов: молибденита, теннантита, стибнита, аргентита. Теннантит наиболее широко распространён в палеокурильщиках месторождений типа куроко (Урал, Хокуроко, Понтиды). Расчётная аурипигмент-опал-баритовая ассоциация и молибденит зафиксированы в природных оболочках и крустификациях каналов труб современных серых ку-

рильщиков (поле Пакманус в Западной Пацифике), однако в палеокурильщиках аурипигмент пока не обнаружен. В расчётах присутствует самородный селен, однако в трубах современных курильщиков он также пока не найден. По расчётам в системах с кондуктивным охлаждением на базальтах, перидотитах и богатых органикой осадках возможно отложение обильного пирротина, который часто фиксируется в природных трубах. По данным моделирования в рамках модели рециклинга при формировании сфалерит-халькопиритовых труб на месторождениях куроко и алтайского типов среди выщелачиваемых пород как источников вещества для рудообразующих растворов должны участвовать не только кислые, но и основные вулканы.

Таким образом, компьютерное моделирование поведения остывающего гидротермального флюида для разной степени «зрелости» гидротермальной системы показало, что концентрации элементов в растворе в наибольшей степени зависят от их содержания в первичной породе, т.е. от состава и соотношения порода/морская вода в зоне реакции. Не последнюю роль здесь играет наличие восстановленных соединений в твёрдом субстрате, в основном, двухвалентного железа или органического вещества в осадочной породе. Соотношения порода/морская вода или степень «зрелости» гидротермальной системы определяют, в целом, минералого-геохимическое разнообразие древних и современных курильщиков.

### Заключение

На основе моделирования взаимодействия горячей морской воды с породами прослежено поведение элементов, рудных минеральных парагенезисов и состава реакционного гидротермального раствора. Впервые дана оценка типу породы и ее соотношению с морской водой в зоне реакции, которые приводят к формированию сульфидных ассоциаций гидротермальных систем. Рассмотренные расчётные минеральные ассоциации для систем с гипербазитом, базальтом, дацитом и осадком, отлагающиеся при кондуктивном охлаждении раствора, в целом, совпадают с набором минералов и зональностью труб природных курильщиков разных типов. Полученные данные указывают на то, что температура гидротермального флюида, состав вмещающих пород и «зрелость» гидротермальной системы являются важными факторами минерало-

гического разнообразия современных и древних рудных построек, отложившихся на морском дне.

*Работа поддержана грантом РФФИ № 14-05-00630.*

### Литература

1. *Архипов А.Я., Бугров В.А., Воробьев С.А., Гершман Д.М., Григорян С.В., Киятовский Е.М., Матвеев А.А., Миляев С.А., Николаев В.А., Перельман А.И., Соловов А.П., Шваров Ю.В., Юфа Б.Я., Ярошевский А.А.* (1990). Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: Недра, 335 с.
2. *Богданов Ю.А., Леин А.Ю., Лисицын А.П.* (2015). Полиметаллические руды в рифтах Срединно-Атлантического хребта (15–40° с.ш.): минералогия, геохимия, генезис. М.: ГЕОС, 256 с.
3. *Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г.* (2006). Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, 527 с.
4. *Бортников Н.С., Федоров Д.Т., Муравьев Г.К.* (1993). Минеральный состав и условия образования сульфидных построек бассейна Лау (юго-западная часть Тихого океана). *Геология рудных месторождений*, 35(6), 528–543.
5. *Гричук Д.В.* (2000). Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 304 с.
6. *Леин А.Ю., Черкашев Г.А., Ульянов А.А., Ульянова Н.В., Степанова Т.В., Сагалевич А.М., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г., Торохов М.П.* (2003). Минералогия и геохимия сульфидных руд полей Логачев-2 и Рейнбоу: черты сходства и различия. *Геохимия*, 3, 304–328.
7. *Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Третьяков Г.А., Мелекесцева И.Ю., Сафина Н.П., Белогуб Е.В., Ларж Р.Р., Данюшевский Л.В., Целуйко А.С., Гладков А.Г., Крайнев Ю.Д.* (2014). Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 340 с.
8. *Масленников В.В., Леин А.Ю., Масленникова С.П., Богданов Ю.А.* (2010). Фанерозойские «чёрные курильщики» как индикаторы состава рудовмещающих комплексов. *Литосфера*, (3), 153–162.
9. *Масленникова С.П., Масленников В.В.* (2007). Сульфидные трубы палеозойских «чёрных курильщиков». Екатеринбург–Миасс: УрО РАН. 312 с.

10. Третьяков Г.А. (2014). Колчеданное рудообразование при взаимодействии морской воды с ультрамафитами. *Металлогения древних и современных океанов–2014. Двадцать лет на передовых рубежах геологии месторождений полезных ископаемых*. Миасс: ИМин УрО РАН. 36–39.
11. Третьяков Г.А. (2015). Минеральные ассоциации и поведение рудообразующих элементов при взаимодействии пород с морской водой в гидротермальных условиях. *Литосфера*, (6), 142–147.
12. Чудненко К.В. (2010). Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 287 с.
13. Berkenbosch H.A., de Ronde C.E.J., Gemmel B.J.B., McNeil A.W., Goemann K. (2012). Mineralogy and Formation of Black Smoker Chimneys from Brothers Submarine Volcano, Kermadec Arc. *Economic Geology*, 107, 1613–1633.
14. De Ronde C.E.J., Walker S.L., Ditchburn R.G., Tontini F.C., Hannington M.D., Merle S.G., Timm C., Handler M.R., Wysoczanski R.J., Dekov V.M., Kamenov G.D., Baker E.T., Embley R.W., Lupton J.E., Stoffers P. (2014). The Anatomy of a Buried Submarine Hydrothermal System, Clark Volcano, Kermadec Arc, New Zealand. *Economic Geology*, 109, 2261–2292.
15. Evrard C., Fouquet Y., Moëlo Y., Rinnert E., Etoubleau J., Langlade J.A. (2015). Tin concentration in hydrothermal sulphides related to ultramafic rocks along the Mid-Atlantic Ridge: A mineralogical study. *European Journal of Mineralogy*, 27, 627–638.
16. Halbach P.E., Tunncliffe V., Hein J.R., eds. (2003). Energy and mass transfer in marine hydrothermal systems. 89<sup>th</sup> Dahlem Workshop, Berlin, October 14–19. 365 p.
17. Haymon R.M. (1983). Growth history of hydrothermal black smoker. *Nature*, 301, 695–698.
18. Jenner F.E., O'Neill H.St.C., Arculus R.J., Mavrogenes J.A. (2010). The magnetite crisis in the evolution of arc-related magmas and the initial concentration of Au, Ag and Cu. *Journal of Petrology*, 51(12), 2445–2464.
19. Lehnert K., Su Y., Langmuir C., Sarbas B., Nohl U. (2000). A global geochemical database structure for rocks. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1(1), 1–14.
20. Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tseluyko A.S., Large R.R., Danyushevsky L.V., Lein A.Yu., Bogdanov Yu.A. (2013). Mineral and chemical peculiarities of chimneys from boninite-hosted Yubileynoye VMS deposit, South Urals. SGA meeting, Uppsala. 141–146.
21. Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2009). Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy VHMS (the Southern Urals, Russia) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Economic Geology*, 104, 1111–1141.
22. Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V., Herrington R.J., Stanley C.J. (2013a). Tellurium-bearing minerals in zoned sulfide chimneys from Cu-Zn massive sulfide deposits of the Urals, Russia. *Mineralogy and Petrology, Special Issue: Ore deposits of the Urals*, 107(1), 67–99.
23. Melekestseva I.Yu., Tretyakov G.A., Nimis P., Yuminov A.M., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Kotlyarov V.A., Beltenev V.E., Danyushevsky L.V., Large R. Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13°30.87' N): Evidence for phase separation and magmatic input. *Marine Geology*, 2014. V. 349. p. 37–54.
24. Melson W.G., Hart S.R., Thompson G. (1972). St. Paul's Rocks, Equatorial Atlantic: Petrogenesis, radiometric ages, and implications on sea-floor spreading. *Geological Society of America Memoir*. 132, 241–272.
25. Revan M.K., Genc Y., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.D. (2014). Mineralogy and trace element geochemistry of sulfide minerals in hydrothermal chimneys from Upper-Cretaceous VMS deposits of the eastern Pontide orogenic belt (NE Turkey). *Ore Geology Reviews*, 63, 129–149.
26. Shimazaki H., Horikoshi E. (1990). Black ore chimney from the Hanaoka Kuroko deposit, Japan. *Mining Geology*, 40(5), 313–321.
27. Steele J.H., Turekian K.K., Thorpe S.A., eds. (2010). Marine Chemistry and Geochemistry: A Derivative of Encyclopedia of Ocean Sciences, 2nd ed. Elsevier, London, 631 p.
28. Thornton E.C., Seyfried W.E. Jr. (1987). Reactivity of organic-rich sediment in seawater at 350 °C, 500 bars: Experimental and theoretical constraints and implications for the Guaymas Basin hydrothermal system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1997–2010.

Поступила в редакцию 2 марта 2017 г.