

носных гидротермальных полях часть золота и других элементов-примесей переотлагались в составе конкреций при диагенезе кластогенного пирита.

Работы проводились в рамках Программы №23 Президиума РАН (проект 12-П5-1003) в соответствии с договором о сотрудничестве между Институтом минералогии УрО РАН и Международным центром по изучению рудных месторождений (CODES, Университет Тасмании).

Литература

- Буряк В. А.* Метаморфические процессы и рудообразование. М.: Недра, 1982. 212 с.
- Chang Z., Large R. R., Maslennikov V.* Sulfur isotopes in sediment-hosted orogenic gold deposits: Evidence for an early timing and a seawater sulfur source // *Geology*. 2008. Vol. 36. Is. 12. P. 971–974.
- Dantree R.* Report on geology of the District of Ballan, including remarks on age and origin of Gold // Victorian Geological Survey report. 1866. 11 p.
- Emsbo P.* Gold in Sedex deposits // *Reviews in Economic Geology*, 2000. Vol. 13. P. 427–437.
- Ketris M. P., Yudovich E. Ya.* Estimation of clarks for carbonaceous bioliths: world averages for trace element contents in black shales and coals // *International Journal of Coal Geology*. 2009. Vol. 78. P. 135–148.
- Large R. R., Bull S. W., Maslennikov V. V.* A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits // *Economic Geology*. 2011. Vol. 106. P. 331–358.
- Large R., Danyushevsky L., Hillit H. et al.* Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits // *Economic Geology*. 2009. Vol. 104. P. 635–668.
- Large R., Maslennikov V. V., Robert F. et al.* Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia // *Economic Geology*. 2007. Vol. 102. P. 1233–1267.
- Meffre S., Large R., Scott R. et al.* Age and pyrite Pb isotopic composition of the Giant Sukhoi Log Sediment-hosted gold deposit, Russia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72. P. 2377–2391.
- Thomas H. V., Large R. R., Bull S. W. et al.* Pyrite and pyrrhotite textures and composition in sediments, laminated quartz veins, and reefs at Bendigo gold mine, Australia: Insights for ore genesis // *Economic Geology*. 2011. Vol. 106. P. 1–31.

Г. А. Третьяков

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

Осадочные породы как источник металлов для гидротермальных систем на дне океана: результаты физико-химического моделирования

Физико-химическое и экспериментальное моделирование в гидротермальных системах, связанных с осадочными породами, посвящено различным аспектам взаимодействия нагретой морской воды и осадка, обогащенного органическим веществом. Интерес к подобным исследованиям вызван открытием горячих источников, локализованных на осадочных толщах в бассейне Гуаймас, трогах Эсканаба и Окинава, Мидл Вэлли, хр. Хуан де Фука [Gieskes et al., 1988; Goodfellow, Blaise, 1988; Koski

et al., 1988 и др.]. Для руд, отлагающихся из таких гидротермальных источников, характерен обильный пирротин, а также присутствие дистиллятов нефти в гидротермах [Koski et al, 1985], что свидетельствует о высоком восстановительном потенциале систем, обогащенных органикой. Однако в ранних работах содержатся противоречивые сведения об экстрактивной способности раствора и источнике металлов для сульфидных построек над осадочными отложениями. Так, многие считают, что металлы экстрагировались из осадочной толщи [Thornton, Seyfried, 1988; Seewald et al., 1990; Cruse, Seawald, 2001 и др.], в то время как существует мнение, что они извлекались из нижележащих базальтов [Goodfellow, Franklin, 1993, Butterfield et al., 1994].

Нами предпринята попытка оценить, могут ли осадочные илы являться источником вещества для гидротермальных построек? Для этого с помощью программного комплекса «Селектор» выполнены физико-химические расчеты взаимодействия нагретой морской воды и донных диатомовых осадков бассейна Гуаймас Калифорнийского залива. Для моделирования использовалась базовая мультисистема, сформированная и отлаженная ранее [Третьяков, Мелекесцева, 2008], но дополненная новыми данными. Исходный состав осадка взят из работы [Thornton, Seyfried, 1987, page 1998, table 1], морская вода – [Encyclopedia..., 2008].

Предварительно в составе осадка содержания Ba, Sr и Cr были пересчитаны на окислы, органический углерод и часть H_2O – на фульвокислоту ($C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$), Fe_2O_3 переведен в FeO , поскольку осадок восстановленный, в соответствии с формулой добавлены в состав O, N, S и содержания всех элементов приведены к 1 кг. Расчеты в программе «Селектор» проводились по методу проточного реактора для фиксированных соотношений порода/морская вода (S/W) с понижением температуры ($350\text{ }^\circ\text{C}$, 250 бар → 325 , 210 → 300 , 210 → 250 , 210 → 200 , 210 → 150 , 210 → 100 , 210 → 50 , 210 → 2 , 210). Параметры температуры и давления в расчетах выбирались исходя из РТ-условий гидротермальной системы бассейна Гуаймас ($T \leq 325\text{ }^\circ\text{C}$, $P\ 210\text{ бар}$ [Peter, Scott, 1988]). Предположительно зона реакции нагретой морской воды с породой располагается на глубине 400 метров ниже поверхности дна [Peter, Scott, 1988]. Морская вода реагировала с осадком ($350\text{ }^\circ\text{C}$, 250 бар), затем на каждой из перечисленных ступеней рассчитывалось равновесное состояние системы, раствор отделялся от твердых фаз и переходил в следующий резервуар, тем самым моделировалось кондуктивное охлаждение флюида, что имитирует процесс роста постройки курильщика на дне океана с некоторыми допущениями.

Установлено, что при взаимодействии морской воды и осадка, обогащенного органическим веществом, при $350\text{ }^\circ\text{C}$ и 250 бар появляются минеральные ассоциации, которые по набору компонентов отвечают природным гидротермально измененным породам. Так, в области низких соотношений осадок/морская вода ($S/W \leq 0.0001$) в окислительных условиях твердые фазы представлены гематитом, ангидритом, хлоритом, хризотилом, бруситом. В восстановительной области и $0.0001 < S/W \leq 0.04$ появляются кварц, тальк, монтмориллонит, селадонит, амезит, пирротин, кубанит, миллерит, пирит, джайпурит. При $S/W \geq 0.06$ дополнительно образуются клиноамфибол, актинолит, альбит, иллит, сфалерит, галенит – минералы, которые фиксируются в измененных осадках на современных гидротермальных полях [Koski et al., 1985; Goodfellow, Blaise, 1988; Goodfellow, Franklin, 1993].

Физико-химическое моделирование с изоляцией раствора от твердых фаз и последующим его охлаждением до температуры окружающей морской воды показало, что в окислительных условиях из раствора выпадают гематит и гетит (рис. а). В восста-

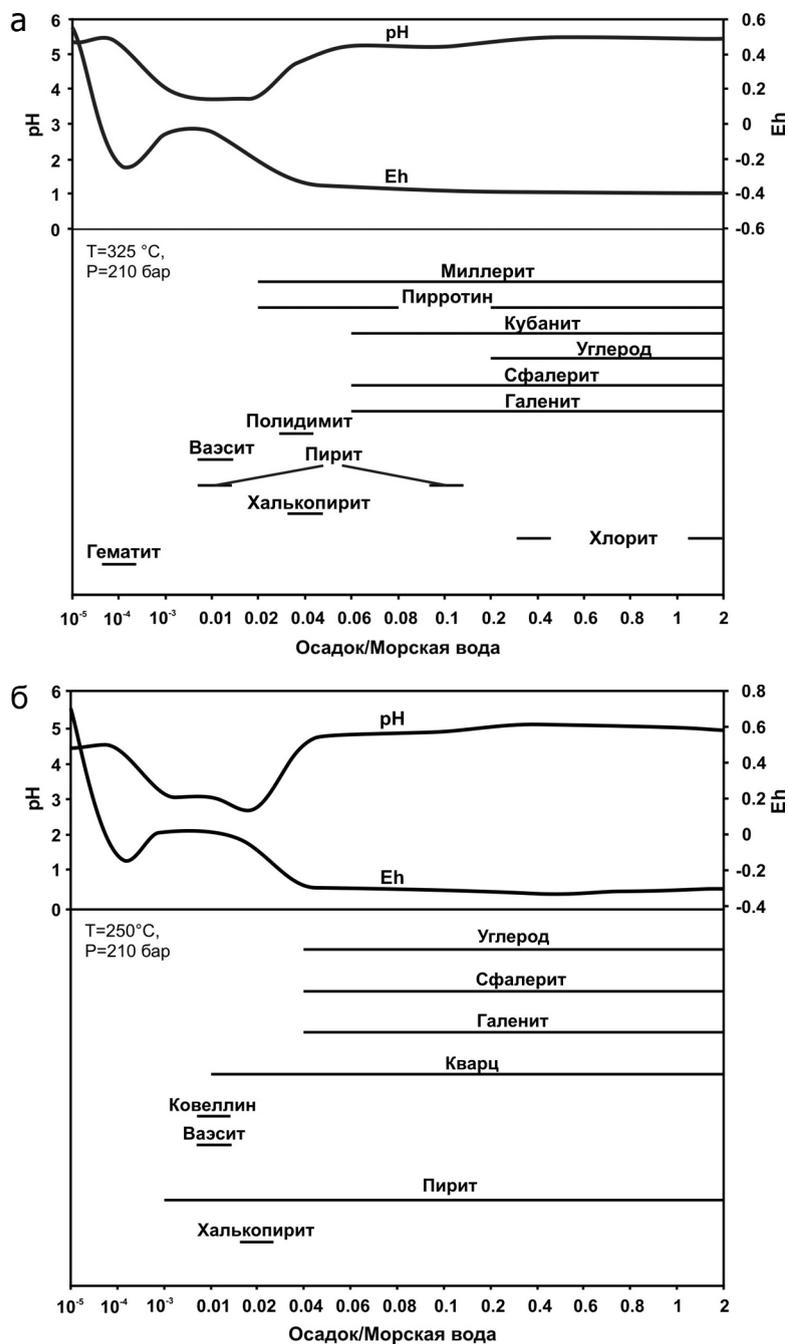


Рис. Диаграмма расчетных минеральных ассоциаций и графики pH и Eh системы при взаимодействии морской воды и диатомового осадка бассейна Гуаймас при различных соотношениях Осадок/Морская вода, а) T = 325 °C, P = 250 бар, б) 250 °C, P = 210 бар.

новительной области расчетные минеральные ассоциации, отлагающиеся из раствора при высоких температурах (325 °С, 210 бар), следующие: вазсит + пирит (S/W 0.01); миллерит + пирротин (S/W 0.02); халькопирит + полидимит + пирротин + миллерит (S/W 0.04); галенит + сфалерит + кубанит + пирротин + миллерит (S/W ≥ 0.06). При снижении температуры раствора до 250 °С (рис. б) происходит отложение пирита (S/W 0.001), пирита + ковеллина + вазсита (S/W 0.01), халькопирита + кварца (S/W 0.02) или кварца + пирита + сфалерита + галенита + углерода (S/W ≥ 0.04) (углерод в расчетах – это графит, получающийся в результате разложения органического вещества). Дальнейшее снижение температуры не приводит к существенной смене минерального состава отлагающихся продуктов, лишь для S/W ≥ 0.2 ниже 150 °С появляется барит. В целом, расчетный минеральный состав системы с охлаждающимся раствором соответствует минеральному составу рудных построек над осадочными толщами океанического дна [Koski et al., 1985; Goodfellow, Franklin, 1993], а Eh–pH условия контролируются разложением органического вещества и магниевым метасоматозом с образованием брусита, талька и Mg-сметитов [Seewald et al., 1990].

По результатам расчетов была оценена экстрактивная способность морской воды при повышенных температурах (таблица). Максимальные концентрации рудных

Т а б л и ц а

Концентрации элементов (моль/кг), извлекаемых морской водой из осадка, обогащенного органическим веществом, при различных соотношениях осадок–вода (S/W), T = 350 °С, P = 250 бар

S/W	Ba	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
0.00001	1.0·10 ⁻⁷		1.0·10 ⁻⁷				8.9·10 ⁻⁵	
0.0001	5.0·10 ⁻⁷		1.7·10 ⁻⁵	3.0·10 ⁻⁷	1.0·10 ⁻⁷		8.9·10 ⁻⁵	1.0·10 ⁻⁷
0.001	4.0·10 ⁻⁶	5.0·10 ⁻⁷	1.7·10 ⁻⁴	2.9·10 ⁻⁶	6.0·10 ⁻⁷	2.0·10 ⁻⁷	9.1·10 ⁻⁵	1.2·10 ⁻⁶
0.01	3.9·10 ⁻⁵	4.7·10⁻⁶	1.9·10 ⁻⁴	2.9·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁷	1.7·10 ⁻⁶	1.1·10 ⁻⁴	1.2·10 ⁻⁵
0.02	7.7·10 ⁻⁷	1.6·10 ⁻⁶	2.5·10⁻³	5.7·10 ⁻⁵	7.0·10⁻⁷	3.3·10 ⁻⁶	1.2·10 ⁻⁴	2.3·10 ⁻⁵
0.04	1.5·10 ⁻⁴	1.8·10 ⁻⁶	2.7·10 ⁻⁴	1.1·10 ⁻⁴	7.0·10⁻⁷	6.7·10 ⁻⁶	1.6·10 ⁻⁴	4.7·10⁻⁵
0.06	2.3·10 ⁻⁴	1.1·10 ⁻⁶	2.1·10 ⁻⁵	1.7·10 ⁻⁴	6.0·10 ⁻⁷	1.0·10 ⁻⁵	1.9·10 ⁻⁴	3.0·10 ⁻⁵
0.08	3.1·10 ⁻⁴	1.1·10 ⁻⁶	2.7·10 ⁻⁵	2.3·10 ⁻⁴	6.0·10 ⁻⁷	1.3·10 ⁻⁵	2.2·10 ⁻⁴	3.6·10 ⁻⁵
0.1	3.9·10 ⁻⁴	9.0·10 ⁻⁷	2.4·10 ⁻⁵	2.9·10⁻⁴	6.0·10 ⁻⁷	1.7·10⁻⁵	2.6·10 ⁻⁴	3.2·10 ⁻⁵
0.2	7.7·10 ⁻⁴	5.0·10 ⁻⁷	1.6·10 ⁻⁵	2.4·10 ⁻⁴	5.0·10 ⁻⁷	7.8·10 ⁻⁶	4.3·10 ⁻⁴	1.8·10 ⁻⁵
0.4	1.5·10 ⁻³	2.0·10 ⁻⁷	8.3·10 ⁻⁶	1.3·10 ⁻⁴	4.0·10 ⁻⁷	5.6·10 ⁻⁶	7.7·10 ⁻⁴	7.6·10 ⁻⁶
0.6	2.3·10 ⁻⁴	1.1·10 ⁻⁶	2.1·10 ⁻⁵	1.7·10 ⁻⁴	6.0·10 ⁻⁷	1.0·10 ⁻⁵	1.9·10 ⁻⁴	3.0·10 ⁻⁵
0.8	3.1·10 ⁻⁴	2.0·10 ⁻⁷	7.8·10 ⁻⁶	1.2·10 ⁻⁴	5.0·10 ⁻⁷	5.3·10 ⁻⁶	1.1·10⁻³	7.9·10 ⁻⁶
1	3.9·10 ⁻³	2.0·10 ⁻⁷	7.6·10 ⁻⁶	1.2·10 ⁻⁴	5.0·10 ⁻⁷	5.3·10 ⁻⁶	1.0·10 ⁻³	7.7·10 ⁻⁶
2	7.7·10⁻³	2.0·10 ⁻⁷	6.8·10 ⁻⁶	1.0·10 ⁻⁴	6.0·10 ⁻⁷	5.5·10 ⁻⁶	9.6·10 ⁻⁴	6.8·10 ⁻⁶

П р и м е ч а н и е . Выделены максимальные концентрации элементов в растворе.

элементов Cu, Fe, Ni, Zn наблюдаются в растворе при соотношениях S/W = 0.01–0.04, а свинца – 0.1. Эти расчетные значения соответствуют точкам с минимальным *in-situ* pH раствора (рис. а). Полученные оценки соотношений осадок–морская вода для экстрактивной способности раствора значительно ниже, чем S/W-отношения по экспериментальным данным, которые выполнены для S/W = 0.25 [Seewald et al., 1990], S/W=0.625–0.1 [Cruse, Seewald, 2001].

В целом, наши расчетные данные подтверждают предположение [Cruse, Seewald, 1990 и др.] о том, что осадочные илы, на которых залегают рудные постройки на дне океана, могли служить источником металлов для их формирования.

Литература

Третьяков Г. А., Мелекесцева И. Ю. Серпентинизация ультрамафитов и источник металлов для кобальт-медноколчеданных месторождений // Металлогения древних и современных океанов–2008. Рудоносные комплексы и рудные фации. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 26–30.

Butterfield D. A., McDuff R. E., Franklin J., Wheat C. G. Geochemistry of hydrothermal vent fluids from Middle Valley, Juan de Fuca Ridge // Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 1994. Vol. 139. P. 395–410.

Cruse A. M., Seewald J. S. Metal mobility in sediment-covered ridge-crest hydrothermal systems: Experimental and theoretical constraints // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2001. Vol. 65. P. 3233–3247.

Gieskes J. M., Simoneit B. R. T., Brown T. et al. Hydrothermal fluids and petroleum in surface sediments of Guaymas Basin, Gulf of California: a case study // Canadian Mineralogist. 1988. Vol. 26. P. 589–602.

Goodfellow W. D., Blaise B. Sulfide formation and hydrothermal alteration of hemipelagic sediment in Middle Valley, northern Juan de Fuca Ridge // Canadian Mineralogist. 1988. Vol. 26. P. 675–696.

Goodfellow W. D., Franklin J. M. Geology, mineralogy, and chemistry of sediment-hosted clastic massive sulfides in shallow cores, Middle Valley, northern Juan de Fuca Ridge // Economic Geology. 1993. Vol. 88. P. 2037–2068.

Encyclopedia of ocean sciences (second edition). Appendix 7. Estimated mean oceanic concentration of the elements // Editors: J. H. Steele, K. K. Turekian, S. A. Thrope. 2008. P. 386–388.

Koski R. A., Lonsdale P. F., Shanks W. C. et al. Mineralogy and geochemistry of a sediment-hosted hydrothermal sulfide deposit from the southern trough of Guaymas Basin, Gulf of California // Journal of Geophysical Researches. 1985. Vol. 90. P. 6695–6707.

Koski R. A., Shanks W. C. III, Bohrson W. N., Oscarson R. L. The composition of massive sulfide deposits from the sediment-covered floor of Escanaba Trough, Gorda Ridge: implication for depositional processes // Canadian Mineralogist. 1988. Vol. 26. P. 655–673.

Peter J. M., Scott S. D. Mineralogy, composition, and fluid-inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the southern trough of Guaymas Basin, gulf of California // Canadian Mineralogist. 1988. Vol. 26. P. 567–587.

Seewald J. S., Seyfried W. E. Jr., Thornton E. C. Organic-rich sediment alteration: an theoretical study at elevated temperatures and pressures // Applied Geochemistry. 1990. Vol. 5. P. 193–209.

Thornton E. C., Seyfried W. E. Jr. 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, 1987. Vol. 51. P. 1997–2010.