

Ores and Orogenesis. A Symposium honoring the career of W.R. Dickinson. Tucson, Arizona, USA, 2007. 198 p.

Pirajno F. Hydrothermal processes. Springer, Heidelberg, Germany, 2008. 700 p.

The Challenge of Finding New Mineral Resources: Global Metallogeny Innovative Exploration and New Discoveries. SEG 2010 Conference, October 2-5, Keystone, Colorado, USA. www.seg2010.org

В. В. Масленников¹, Г. А. Третьяков², И. Ю. Мелекесцева¹

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

² – *Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск*

Физико-химическое моделирование минералообразования при субмаринном гипергенезе сульфидно-серпентинитовых обломочных отложений

На колчеданных месторождениях устанавливаются многочисленные находки сульфидных песчаников и продуктов их преобразования. При этом в каждом типе месторождений они имеют свою последовательность минералообразования, зависящую от состава рудокластитов и примесей осадочного материала [Масленников, 1999; 2006; Сафина, Масленников, 2007; 2008]. Кобальт-медноколчеданные месторождения (Ишкининское, Дергамышское) в зоне Главного Уральского разлома, залегающие в серпентинитах, имеют своеобразную историю преобразования обломочных сульфидных отложений [Мелекесцева, 2007].

Обломочные руды главного рудного тела Дергамышского месторождения, не содержащие примесного хромит-серпентинитового материала, сложены рудокластами колломорфного или зернистого грубозонального пирита с вкрапленностью халькопирита и сфалерита [Зайков и др., 2001]. Колломорфный пирит нередко преобразован и превращен в зернистые агрегаты, индивидуумы которого характеризуются грубой зональностью ангедральных кристаллов, что типично для массивных колчеданных руд, испытавших диагенез [Ярош, 1973]. Рудный слой мощностью 20 см среди серпентинитов, залегающий на северном фланге рудного поля, содержит обломки пирротина и пирита, а также угловатые обособления халькопирита, по форме напоминающие обломки и образующие сростания с изокубанитом [Мелекесцева, 2007]. Замещение первичных минералов халькопиритом характерно для многих колчеданных месторождений кипрского и уральского типов, богатых дисульфидами железа [Масленников, 1999; 2006].

В серпентинит-сульфидных гравелитах Дергамышского месторождения обломки колломорфных и массивных агрегатов пирита обычно почти полностью замещены халькопиритом и пирротинном. Псевдоморфный пирротин цементирует реликтовые зерна пирита или образует решетчатые сростания пластинчатых кристаллов, нередко частично замещенных кварцем либо обросших более поздними конкреционными агрегатами пирита. В отличие от кластогенного конкреционный пирит травится плохо. Травление этих конкреций в $\text{HNO}_3 + \text{CaF}_2$ не обнаруживает осцилляторной зональности роста. В некоторых зернах после травления проявляется секториальность и своеобразные «перистые» скульптуры поверхности срезов, типичные для

конкреционного пирита из других месторождений, например, Сафьяновского. Четко выявляется радиальное расположение удлиненных субгедральных кристаллов пирита. Центральная часть таких конкреций иногда замещена кварцем, в котором сохраняются реликты пирротина.

Пирротинизация и халькопиритизация пирита сопровождается появлением разнообразных акцессорных минералов – сульфидов, сульфоарсенидов и арсенидов кобальта, никеля и железа [Зайков, 2006; Мелекесцева, 2007]. Очевидно, пирит служил источником мышьяка. Пирротин, в свою очередь, замещается халькопиритом и псевдоколломорфными марказит-пиритовыми агрегатами. В пирротине и халькопирите встречаются прожилки позднего пирротина, пирита и магнетита. Наряду с овальными пиритовыми конкрециями встречаются пиритовые сегрегации неправильной формы. В отличие от рудокластов они содержат реликты серпентинитовой матрицы и зерна хромита. Крупные эвгедральные кристаллы кобальтина содержат включения силикатов, хромита, пирротина, никелина и герсдорфита [Мелекесцева, 2007]. Характерная черта сульфидно-серпентинитовых песчаников – обилие магнетита, который обычно образует каймы вокруг угловатых зерен пирита, халькопирита и хромита. В свою очередь, и вокруг зерен хромита нередко можно наблюдать халькопирит-магнетитовые каймы, свидетельствующие о псевдоморфном замещении. В некоторых образцах высокая концентрация угловатых зерен халькопирита и магнетита позволяет выделять халькопирит-магнетитовые прослои. В новообразованном магнетите в таких прослоях нередко встречаются реликтовые включения халькопирита. Гораздо реже отмечаются прожилки магнетита в пирротине и кобальтине. Наиболее поздними являются пирит-пирротиновые жилы.

Таким образом, в серпентинит-сульфидных песчаниках наиболее распространенной является следующая схема минералообразования: обломочный пирит и халькопирит → псевдоморфный пирротин и халькопирит → новообразованный пирит, кварц, магнетит. Степень этих преобразований зависит от мощности, а значит и гранулометрии обломочных сульфидных слоев, и чем тоньше слой, тем выше степень протекания процесса. В тонкослоистых рудах Ишкининского месторождения с мощностями слоев 1–10 мм степень преобразования (пирротинизации и халькопиритизации) гораздо выше, чем в более мощных (>2–10 см). Так, слой крупнообломочных серпентинит-сульфидных руд Дергамышского месторождения, имеющий мощность 20 см, имеет сравнительно слабую степень преобразования. Представленная схема иногда нарушается более поздними генерациями сульфидных прожилков, сформированных в постдиагенетические стадии.

Физико-химическое моделирование показало различную последовательность минералообразования при субмаринном гипергенезе (гальмиролизе) обломочных сульфидных отложений колчеданных месторождений уральского и куроко типов [Масленников, Третьяков, 2008], согласующуюся с данными стадийного анализа. На месторождениях уральского типа пирротин при взаимодействии с океанической водой превращался в пирит и магнетит. Окисление пирита приводило к снижению pH и растворению сфалерита. Отметим, что замещение пирита и сфалерита халькопиритом типично для рудокластитов месторождений уральского типа. Обратные взаимоотношения сфалерита и халькопирита свойственны сульфидным рудокластитам месторождений куроко типа, в которых наблюдается дефицит исходного пирита и марказита. Показано, что значительное влияние на последовательность минералообразования оказывает примесь нерудных компонентов. В частности, углеродистое вещество делает пирит доминирующим минералом в продуктах субмаринного преобразо-

вания дистальных сульфидных турбидитов черносланцевой ассоциации. Результаты расчетов объясняются различиями в кислотно-основной и окислительно-восстановительной реактивности исходных компонентов, участвовавших в гипергенезе сульфидных отложений [Масленников, 1999].

В отличие от обломочных руд колчеданных месторождений уральского и куроко типов сульфидно-серпентинитовые песчаники Ишкининского и Дергамышского кобальт-медноколчеданных месторождений содержат значительное количество пирротина. В соответствии с концепцией кислотно-основных взаимодействий при гальмиролизе обломочных сульфидных отложений пирротин (троилит) или другие вторичные моносulfиды могли появиться в присутствии железистых силикатов, содержащих двухвалентное железо [Масленников, 1999]. Все это навело на мысль о необходимости верификации предложенной концепции методом физико-химического моделирования.

Расчеты проводились по программе «Селектор», основанной на минимизации потенциала Гиббса в приближении локального равновесия [Karpov et al., 1997]. Базовая мультисистема состояла из 31 независимого и 523 зависимых компонентов, в том числе 243 компонентов раствора, 17 компонентов газовой смеси и 196 твердых фаз, характерных для руд и рудовмещающих пород колчеданных месторождений. Морская вода в расчетах имела температуру 2 °С при давлении 250 бар, то есть обладала свойствами, характерными для глубин океана в 2500 м. Исходный состав твердых фаз в расчетах представлен пиритом (0.33 моль), сфалеритом (0.33 моль), халькопиритом (0.33 моль) и оливином (1 моль), поскольку сфалерит присутствует в рудах Дергамышского месторождения.

Моделирование включало многократное смешение нарастающего количества морской воды с одинаковым количеством твердого вещества (рис.). В этом случае отношение вода/руда косвенно отражает интенсивность степени субмаринного гипергенеза, находящуюся в зависимости от интенсивности или продолжительности процесса. Если продолжительность субмаринного гипергенеза по древним рудам реконструировать пока не удастся, то наблюдающаяся корреляция гранулометрии рудокластитов с интенсивностью их преобразования [Сафина, Масленников, 2007] дает возможность для интерпретации результатов моделирования. Этот подход соответствует методу «степени протекания реакции» Г. Хелгесона [Helgeson, 1968], представляющему собой расчет равновесных состояний мультисистемы, состав которой изменяется за счет постепенного добавления в нее исходной породы. Последовательное сложение дискретных результатов расчета минеральных ассоциаций и $Eh-pH$ значений, полученных на каждом этапе смешения, дает возможность представить растворимость исходных компонентов сульфидного осадка по мере нарастания отношения вода/руда.

Выполненные расчеты поведения твердых фаз при взаимодействии рудокластитов и морской воды не противоречат природной последовательности минералообразования в серпентинит-сульфидных песчаниках уральских месторождений. В присутствии оливина пирит уже при малом количестве воды преобразуется в моносulfиды железа (троилит, пирротин) и магнетит. По мере нарастания степени субмаринного гипергенеза оливин превращается в серпентин, пирротин – частично в пирит и магнетит. При большем содержании воды pH растворов понижается, Eh напротив возрастает. В этих условиях пирротин полностью замещается пиритом и магнетитом, появляется селадонит. Халькопирит более устойчив, чем сфалерит и новообразованный

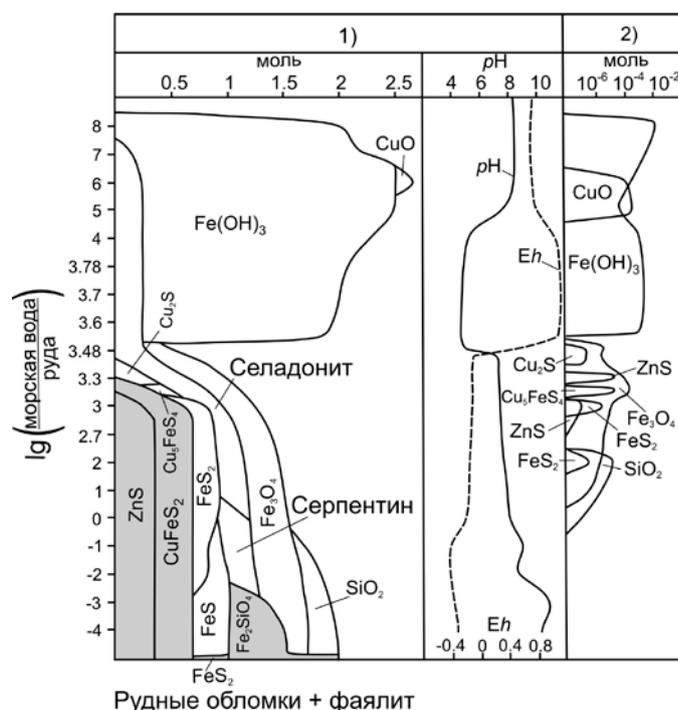


Рис. Минеральные ассоциации, возникающие при взаимодействии сульфидно-серпентинитового песчаника и морской воды при $T = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 250\text{ бар}$. 1) – ассоциации твердых фаз в системе, серым цветом выделены остаточные минералы; 2) – новообразованные минералы, отлагающиеся из раствора, отделенного от твердых фаз.

пирит. Интересно, что появляется свободный кремнезем как на стадии пирротинизации, так и на более поздней постпирротиновой. Все это полностью согласуется с признаками замещения пирротина кварцем в серпентинит-сульфидных гравелитах Дергамышского месторождения.

Таким образом, приведенный пример показывает согласованность предложенной ранее [Масленников, 1999] концепции кислотно-основных взаимодействий в обломочных сульфидных отложениях, наблюдаемой последовательности минералообразования в серпентинит-сульфидных рудокластитах, а также рассчитанной физико-химической модели поведения твердых фаз в системе морская вода–руда с примесью ультраосновного материала.

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ, грант № 08-05-00731а.

Литература

Зайков В. В. Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин на примере колчедановых зон Урала и Сибири. М.: Наука, 2006. 429 с.

Зайков В. В., Масленников В. В., Зайкова Е. В., Херрингтон Р. Рудно-формационный и рудно-фациальный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана. Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. 315 с.

Масленников В. В. Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданоносных палеогидротермальных полей. Миасс: Геотур, 1999. 348 с.

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

Масленников В. В., Третьяков Г. А. Физико-химическое моделирование последовательности минералообразования при субмаринном гипергенезе сульфидных отложений колчеданных месторождений уральского и куроко типов // Уральский минералогический сборник № 15. Миасс–Екатеринбург: УрО РАН, 2008. С. 9–16.

Мелекесцева И. Ю. Гетерогенные кобальт-медноколчеданные месторождения в ультрамафитах палеоостроводужных структур. М.: Наука, 2007. 245 с.

Сафина Н. П., Масленников В. В. Состав и продукты преобразования обломочных сульфидных отложений Сафьяновского и Яман-Касинского месторождений (Урал) // Литосфера, 2007. № 2. С. 130–140.

Сафина Н. П., Масленников В. В. Последовательность минералообразования в кластогенных рудах Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Записки РМО, 2008. № 4. С. 61–76.

Третьяков Г. А., Масленников В. В. Источник вещества и зональность стенки трубы «черного курильщика» по данным физико-химического моделирования // Рудогенез. Мат-лы межд. конф. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 313–317.

Ярош П. Я. Диагенез и метаморфизм колчеданных руд на Урале. М.: Наука, 1973. 240 с.

Helgeson H. C. Evaluation of irreversible reaction in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations // Geoch. et Cosmoch. Acta, 1968. Vol. 32. № 8. P. 853–877.

Karpov I. K., Chudnenko K. V., Kulik D. A. Modelling chemical mass transfer in geochemical processes. Thermodynamic relations, condition of equilibrium, and numerical algorithms // Amer. J. Sci., 1997. Vol. 297. P. 797–806.

Г. А. Третьяков¹, И. Ю. Мелекесцева²

¹ – *Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск*
genatret@uiggm.nsc.ru

² – *Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс*

Физико-химическое моделирование процессов тальк-карбонатного метасоматоза серпентинитов

Процессы серпентинизации гипербазитов широко распространены в природе. В последнее время к ним возрос интерес в связи с многочисленными находками современных гидротермальных систем, развитых в пределах выходов ультраосновных пород на дне океана. Появился ряд экспериментальных работ по взаимодействию гипербазитов с нагретой морской водой, а также термодинамическому моделированию процессов серпентинизации [Alt, Shanks, 2003; Palandri, Reed, 2004; Велинский и др., 2004; Третьяков, Мелекесцева, 2008 и др.]. Выполненные нами ранее физико-химические расчеты процессов взаимодействия гипербазитов и морской воды показали, что рудные элементы, такие как Co, Ni, Cu и др., выносятся гидротермальными