

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ФУМАРОЛАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТИПА И В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ: СРАВНИТЕЛЬНАЯ ФИЛОГЕНИЯ**И.В. Пеков***Геологический факультет МГУ, Москва; igorpekov@mail.ru***MINERALOGENESIS IN THE OXIDIZING VOLCANIC FUMAROLES AND IN THE OXIDATION ZONE OF ORE DEPOSITS: COMPARATIVE PHYLOGENETIC CHARACTERIZATION****I.V. Pekov***Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow; igorpekov@mail.ru*

Среди вулканических фумарольных систем выделяется особый тип, характеризующийся высокоокислительными условиями минералообразования. Как правило, окислительный режим обусловлен здесь тем, что вулканические газы смешиваются с атмосферным воздухом. Наиболее интересные в минералогическом отношении представители этого типа – активные фумарольные поля вулкана Толбачик на Камчатке (Россия), в первую очередь те, что находятся на шлаковых конусах, порождённых Большим трещинным Толбачинским извержением (БТТИ) 1975–76 гг. В отложениях фумарол здесь к настоящему времени установлено свыше 200 минеральных видов, из которых более половины эндемичны для этой формации, а 75 (!) впервые открыты на Толбачике. Интересно, что в геохимическом отношении минерализация таких фумарол имеет значительное сходство с той, что возникает в зоне окисления халькогенидных месторождений. В обеих этих минералообразующих системах – окислительной фумарольной системе (ниже – ОФС) и гипергенной рудной системе (ГРС) – формируются оксосоли, оксиды и галогениды с Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn , Pb^{2+} , As^{5+} , V^{5+} , Sn^{4+} , Se^{4+} , Mo^{6+} , Sb^{5+} и некоторыми другими рудными элементами. Из нерудных компонентов для них типичны, кроме O^{2-} , Cl^- и F^- , также S^{6+} , Si , Al , Ca , Mg , K , Na и др. Общими для этих двух систем являются открытость, низкое (по сути, атмосферное или близкое к нему) давление, высокий окислительный потенциал, да и в целом химизм, а принципиально разными – температура и способ переноса вещества: в газовой фазе в ОФС и преимущественно в водных растворах в ГРС. Способы транспорта химических компонентов обуславливают и механизмы отложения минералов. В первую очередь эти различия влияют на процессы кристаллизации в свободном пространстве, играющие важнейшую роль в минералообразовании в системах обоих типов. Представляется интересным сопоставить, хотя бы в самом общем виде, особенности филогении минералов, формирующихся в ОФС и ГРС.

Главное, принципиальное химическое отличие минералов, образующихся в ОФС при $t > 150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$, от минералов ГРС заключается в отсутствии в составе первых водорода (в любых формах) и карбонатных групп: минералогические данные чётко показывают, что данные компоненты не фиксируются в твёрдой фазе при атмосферном давлении и повышенных температурах в открытой системе. Это обуславливает и одно из важнейших кристаллохимических различий двух генетических групп минералов: если в гипергенных минералах в окружении катионов с координационными числами (КЧ) > 4 (а для As и P – иногда и в тетраэдрах) обычно участвует OH^- , а в окружении катионов с КЧ > 5 – часто ещё и H_2O^0 (на мостиках «металл–анион–металл» и в висячих вершинах металл-центрированных полиэдров в подавляющем большинстве случаев находятся именно Н-содержащие группы), то в фумарольных – только O^{2-} , Cl^- , F^- , что обуславливает весьма специфическую кристаллохимию фумарольных оксосолей, особенно медных. Таким образом, общими для ГРС и горячих (выше $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) ОФС оказываются только безводородные и бескарбонатные соли и оксиды, и таких минералов в целом немного: сколь-либо распространены среди них в обеих системах менее десятка видов. Главными среди них являются гематит, тенорит, англезит, флюорит.

Вероятно, в первую очередь высокие градиенты температур при кристаллизации фумарольных минералов обуславливают реализацию необычных схем изоморфизма в них – таких, которые неизвестны или весьма редки (во всяком случае, с широкими, до десятков атомных %, пределами замещений)

в минералах другого генезиса. Вот некоторые примеры: существенное замещение в кислородных соединениях Bi^{3+} на Te^{4+} , Mo^{6+} на S^{6+} , Mo^{6+} на V^{5+} , Sn^{4+} на Fe^{3+} , вхождение As^{5+} , P, Zn, Cu^{2+} в AlSi-каркас калиевого полевого шпата.

В обеих рассматриваемых системах проявлено сильное фракционирование близких по свойствам химических элементов (что является одним из важнейших факторов расширения видového и структурного разнообразия минералов), для обеих характерны локальность развития многих минералов и контрастность минеральных ассоциаций, но природа этих явлений различна. В ГРС – системах обычно не только изобарических, но и квазиизотермических – это вызвано в основном химическими причинами, к которым можно отнести: колебания окислительного потенциала; особенности фракционной кристаллизации из растворов; недостаточную скорость жидкостной диффузии, что обуславливает быстрое снижение концентрации относительно труднорастворимых компонентов по мере удаления от их источника – разлагающегося первичного минерала: иногда кардинальная смена ассоциаций происходит уже на расстоянии первых миллиметров от обособлений в разной степени измененных халькогенидов. Вообще, в ГРС, в отличие от фумарольных систем любого типа, очень часто главным фактором, определяющим характер и степень развития, богатство той или иной минерализации, особенно рудной, выступает именно близость к источнику минералообразующих компонентов (в частности, очень велика роль явлений псевдоморфного замещения эндогенных минералов гипергенными). Существенной бывает роль бактериального фактора при минералогенезе (в частности, при разделении химических компонентов) в ГРС. В ОФС же процессами минералообразования управляет в первую очередь причина физическая – колебания температуры газа, сильнейшим образом влияющие на растворимость в нём минералообразующих компонентов. Эти колебания (в т.ч. связанные с положением узкой барьерной зоны, где горячий вулканический газ встречается с холодным атмосферным воздухом и происходит массовая кристаллизация минералов) зачастую очень сильно зависят от геометрической схемы газовой «вентиляции» и механических особенностей фумарольной системы. Особенно это влияет на общий характер и эволюцию той фумарольной минерализации, которая образуется в свободном пространстве при непосредственном отложении из газа (хотя и часто с привлечением низколетучих компонентов, мобилизуемых на месте из вмещающих пород).

В обеих рассматриваемых системах существенна и роль метасоматических процессов. В основном они затрагивают боковые породы. В ОФС масштабы газового метасоматоза обычно незначительны: как правило, прорабатываются зоны мощностью не более первых сантиметров, тогда как для ГРС не редкость и многометровые ореолы изменённых пород. Химизм процессов в этих двух системах может быть в целом близким, но их продукты сильно различаются. Так, для ГРС характерно развитие по силикатным породам ассоциаций гидратированных филлосиликатов – членов группы каолинита-серпентина, смектитов, иллита, часто вместе с гидроксисульфатами надгруппы алунита-ярозита. В ОФС другая ситуация: например, на Толбачике мы наблюдаем при $t > 400$ °C полное замещение базальта вдоль трещин агрегатом калиевого полевого шпата (иногда с 1–2 мас. % As_2O_5), безгидроксильного фторфлогопита и гематита.

В обеих системах в изобилии возникают минералы, растворимые в воде и неустойчивые в атмосферных условиях (в первую очередь сульфаты и хлориды), но характер их нестабильности принципиально разный. Многие безводородные сульфаты и хлориды (с Cu, Zn, K, Na, Mg, Fe и др.), образующиеся в горячих ОФС, «боятся» холодного влажного воздуха, в котором они легко гидратируются или гидролизуются. Минералы этих же химических классов с теми же катионами, но выпадающие из холодных водных растворов в ГРС, нередко представлены кристаллогидратами с большим числом молекул H_2O на формулу, и им «опасен», наоборот, сухой воздух, в котором они легко замещаются более низководными формами аналогичных солей (дегидратация) или же трансформируются в соединения с гидроксильными группами, более устойчивые за счёт заметного упрочнения как ковалентных, так и водородных связей, образуемых анионом OH^- .

В заключение отметим интересные, весьма специфические образования «смешанного» типа, которые можно назвать «зонами горячего гипергенеза». Они располагаются в верхних частях ОФС и характеризуются трехсторонним взаимодействием ранее образованной фумарольной минерализации, остывающего (но всё ещё достаточно горячего) вулканического газа, несущего кислотные компоненты, и

атмосферных агентов, в первую очередь, воды или водяного пара. Здесь в температурном интервале приблизительно 70–130 °С возникают своеобразные минеральные ассоциации, главным образом состоящие из хлоридов и сульфатов, большинство из которых содержит OH^- и/или H_2O . Многие из этих минералов эндемичны для данной субформации, другие же имеют аналоги в ГРС или в эвапоритовых месторождениях, причём наиболее к ним в целом близкие ассоциации формируются (что неудивительно) в зоне окисления богатых рудных тел, расположенных в жарких засоленных пустынях. Так, парагенезисы гидратированных хлоридов и сульфатов меди, наблюдаемых в «зоне горячего гипергенеза» фумарол Второго конуса Северного прорыва БГТИ (Толбачик) во многом сходны с теми, что описаны для окисленных руд Чукикаматы и ряда других медных месторождений пустыни Атакама в Северном Чили.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-05-00276-а.