

УДК 549.351.12;548.735.4

СУЛЬФИДНО-ОКСИДНЫЕ АССОЦИАЦИИ МИНЕРАЛОВ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ РЕЖИМА СЕРЫ И КИСЛОРОДА В СОВРЕМЕННЫХ ПОДВОДНЫХ КОЛЧЕДАНАХ

Н.Н. Мозгова

УРАН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, *mozgova@igem.ru*

Ю.С. Бородаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Т.В. Степанова

ВНИИОкеангеология, Санкт-Петербург

Г.А. Черкашев

ВНИИОкеангеология, Санкт-Петербург

Т.Ю. Успенская

УРАН Институт Океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

В процессе современного гидротермального рудообразования на дне океана происходят разнообразные изменения режима серы и кислорода, подобные известным на континенте. Эти изменения показаны на примере сульфидно-оксидных ассоциаций минералов из современных подводных колчеданов в гидротермальных рудных участках Восточно-Тихоокеанского поднятия (рудопроявление 6° с.ш. и колчеданы в интервале $18^\circ 5' - 21^\circ 8'$ ю.ш.) и в двух гидротермальных полях Срединно-Атлантического хребта (поле Логачев, активный участок Ирина-2, $14^\circ 5'$ с.ш. и поле Рейнбоу, $36^\circ 14'$ с.ш.). Рассматриваются возможные причины этих вариаций.

В статье 7 рисунков, 1 таблица, список литературы из 10 названий.

Ключевые слова: гидротермальные руды на дне океана, сульфидно-оксидные ассоциации минералов, режим серы и кислорода в современном подводном рудообразовании.

Из исследований континентальных месторождений известно, что режимы S и O играют важную роль в рудообразовании и зависят от геологических и физико-химических факторов. Эти режимы образуют две противоположные тенденции, которые выявляются при наложении разных стадий процесса или фациальных изменениях минеральных ассоциаций в пределах одной стадии. На примере парагенезисов систем Fe-S-O и Fe-Cu-S-O А.Г. Бетехтин показал, что «борьба» между режимами S и O определяет многие закономерности в минеральных ассоциациях и распределении металлов в месторождениях (Бетехтин, 1953).

Рассмотрим эту проблему применительно к современным подводным гидротермальным рудам. Благодаря содержанию элементов переменной валентности главные минералы океанических колчеданов очень чувствительны к изменению геохимических параметров. В качестве объектов исследования выбраны четыре гидротермальных рудных участка в разных геодинамических обстановках:

- рудопроявление 6° с.ш. Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП);
- гидротермальный комплекс колчеданов в интервале $18^\circ 5' - 21^\circ 8'$ ю.ш. ВТП;

- активный участок Ирина-2, $14^\circ 5'$ с.ш., в поле Логачев в Срединно-Атлантическом хребте (САХ);
- поле Рейнбоу, $36^\circ 14'$ с.ш., САХ.

Основные рудные минералы в изученных сульфидно-оксидных ассоциациях: пирротин $Fe_{1-x}S$, пирит FeS_2 , марказит FeS_2 , халькопирит $CuFeS_2$, изокубанит $CuFe_2S_3$, борнит Cu_3FeS_4 , халькозин Cu_2S , сфалерит $(Zn,Fe)S$, гематит Fe_2O_3 .

Краткая характеристика выбранных участков

Рудопроявление 6° с.ш. Восточно-Тихоокеанского поднятия было открыто в 1990 году в северной приэкваториальной зоне ВТП в 9 рейсе научно-исследовательского судна (НИС) «Геолог Ферсман». Сульфидные постройки, большей частью разрушенные, уплощенные и изометричные в плане, приурочены к западному флангу осевого грабена. Они расположены на ровной поверхности базальтовых лав и несколько приурочены осадками. Самые крупные постройки имеют диаметр основания и высоту около 0.8 м. Общий вес поднятых сульфидов составил 112 кг. По текстурно-минералогическим признакам выделены следующие ос-

новные разновидности сульфидных руд: зональные фрагменты труб, брекчиевые руды сложного состава, и пористые руды. В последних развиваются пиритовые и халькопирит-пиритовые минеральные ассоциации, а также сфалерит-пирит-марказитовые с обилием панцирей вестиментифер. Широко распространены сульфиды с колломорфными и/или гелевыми структурами.

Гидротермальный комплекс колчеданов (18°5'–21°8' ю.ш. ВТП), по данным Вернера Туфара (Tufar, 1993), также залегает на базальтовых лавах. Характерно присутствие черных курильщиков высотой до нескольких метров, которые располагаются группами. Во фрагментах черных курильщиков, как и в рудопроявлении 6° с.ш. ВТП, встречаются многочисленные включения останков вестиментифер. Главные минералы руд представлены сульфидами железа, меди, цинка. Колломорфные образования сульфидов часто находятся в тесных сростаниях с высокотемпературными сульфидами (например, изокубанитом и халькопиритом), что, по мнению В. Туфара, указывает на неравновесные условия минерализации.

Участок Ирина-2 находится в пределах гидротермального поля Логачев. Поле было открыто в 7-м рейсе НИС «Профессор Логачев» (1993–1994 гг.) и затем изучалось многими исследователями, как при помощи набортных средств, так и при погружениях на подводных обитаемых аппаратах (ПОА). Поле локализовано в области сочленения небольшой склоновой ступени и крупного уступа, на глубинах 2970–3000 м. Ступень представляет собой вершинную поверхность выступающего массива серпентинитов. Эта структура приурочена к крупной зоне поперечных тектонических дислокаций. В пределах поля обнаружено более десятка рудных холмов (наиболее крупный – 200 x 100 м). Основная часть поля неактивна. Активные области приурочены к линейной структуре, проходящей почти через его центр с СЗ на ЮВ (Mozgova *et al.*, 1999).

При детальном исследовании гидротермального поля с подводных аппаратов были оконтурены отдельные активные участки. Так, в 1995 г. с французского НИС «Nadir» было совершено четыре погружения ПОА и выделены участки Ирина-1 и Ирина-2, названные в честь сотрудницы ВНИИОкеангеологии И.М. Порошиной, принимавшей участие в рейсе. Изученные нами образцы были отобраны из активного трубного комплекса Ирина-2 в 2001 году во время рейса НИС «Atlantis» при помощи ПОА «Alvin».

Гидротермальное поле Рейнбоу (36°4' с.ш., САХ), как и поле Логачев, связано с ультраосновными породами. Оно было открыто в 1997 г. (Fouquet *et al.*, 1997). Поле располагается на глубинах 2270–2329 м и приурочено к западному склону осевого поднятия рифта САХ, сложенного серпентинитами. Поле вытянуто в широтном направлении на 250 м при ширине 60 м. В его пределах обнаружено большое количество активных и множество реликтовых сульфидных построек разного вида – одиночные трубы, высотой от 2–3 м до нескольких сантиметров, группы сростшихся труб и их обломков, а также постройки, сложенные крупными обломками колчеданов, и мелкие холмики, состоящие из продуктов их окисления. Детальное исследование молодых зональных активных труб (образцы отобраны в рейсе 47 НИС «Академик Мстислав Келдыш» в 2002 г.), позволило нам обсудить механизм их образования и дополнить известные модели формирования сульфидных труб черных курильщиков (Бородаев и др., 2004). Здесь мы остановимся лишь на соотношениях сульфидных и оксидных парагенезисов.

Описание изученных сульфидно-оксидных ассоциаций минералов

В рудопроявлении приэкваториальной части ВТП (6° с.ш.), как сказано выше при характеристике участка, в поднятом материале выделяются три основные разновидности пористых сульфидных руд: пиритовые, халькопирит-пиритовые и сфалерит-пирит-марказитовые. Местами на них наложена магнетит-гематитовая минерализация.

Особенно интересными оказались образцы, в которых главными рудными минералами были гематит, магнетит и пирит. Нередко в микрообъемах эти минералы обнаруживаются противоречивые возрастные взаимоотношения. Покажем это на примере небольшого полированного рудного штуфа, размером 2 x 2 см, с полосчатой текстурой (рис. 1), где в более темных полосах концентрируются оксиды, а светлые сложены в основном пиритом, причем наиболее светлая и крупнокристаллическая зона (на рис. 1 внизу) представлена его ветвистыми сростками. Детальные наблюдения под микроскопом в отраженном свете выявили в этом образце разные взаимоотношения указанных минералов.

Наиболее ранним является замещение гематитовых кристаллов магнетитом вплоть до полных псевдоморфоз за счет реакции мушкетовитизации (рис. 2а). Одновременно по

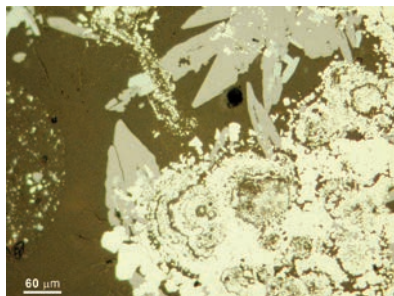
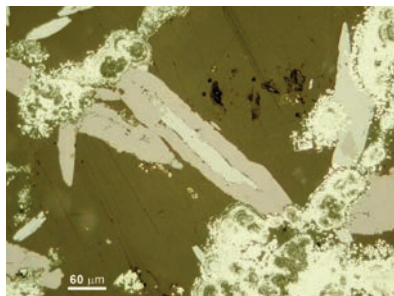
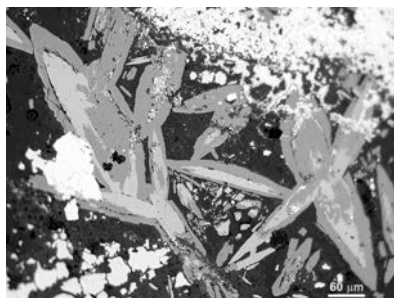


Рис. 1. Полированный рудный штуф с полосчатой (зональной) текстурой из подводных колчеданов (6° с.ш. ВТП). В более темных зонах концентрируются оксиды, в светлых — пирит; в краевой нижней наиболее крупнокристаллической зоне — ветвистые сростки пирита. Размер штуфа 2 x 2 см. В отраженном свете.

Рис. 2. Соотношения гематита, магнетита и пирита в темных зонах рудного штуфа, показанного на рисунке 1. Полированные шлифы в отраженном свете. Светло-серое — кристаллы гематита, серое — магнетит, белое — пирит: а — псевдоморфное замещение кристаллов гематита магнетитом (реакция мушкетовитизации); б, с — микроколломорфные агрегаты пирита в виде прожилков (2b) и сплошных выделений (2с) в магнетитовых псевдоморфозах.

этим псевдоморфозам в виде прожилков (рис. 2b) или полей (рис. 2c) развиваются микроколломорфные агрегаты пирита. В дальнейшем снова появляется гематит в виде мелких кристаллов второй генерации, образующихся как магнетитовые псевдоморфозы кристаллов раннего гематита (рис. 3a), так и кустистые агрегаты пирита из внешней зоны образца (рис. 3b). Наряду с этим наблюдается колломорфный зональный пирит с отдельными мелкими включениями гематита на границах зон (рис. 3c). Форма включений подчиняется форме границ колломорфных зон, что позволяет относить этот гематит также ко второй генерации. Еще одним примером гематита, более позднего относительно пирита, могут служить кристаллы гематита с включениями обломков пирита среди пиритовой брекчии (рис. 3d).

Очевидно, полученные данные свидетельствуют о колебаниях и фациальной изменчивости оксидно-сульфидных условий в микромасштабах времени и пространства

при образовании подводных колчеданов в приэкваториальных участках ВТП.

Минералогия колчеданов в интервале 18°5'–21°8' ю.ш. ВТП, достаточно детально изученная В. Туфаром (Tufar, 1993), во многом сходна с описанной выше в северной части того же поднятия. Согласно В. Туфару, в некоторых фрагментах черных курильщиков и в обогащенной медью зоне интенсивно развит гематит, представленный агрегатами эвгедральных кристаллов в срастаниях с халькопиритом, пиритом, мельниковит-пиритом, марказитом и изокубанитом (для последнего Туфаром используется устаревшее название халькопирротин). Совместно с пиритом и мельниковит-пиритом гематит присутствует и в ритмичных концентрически-колломорфных слоистых корках и коллоидальных массах.

Несмотря на отсутствие в цитируемой работе специального обсуждения возрастных соотношений гематита с сульфидами, приводимые в работе описания ассоциаций этого

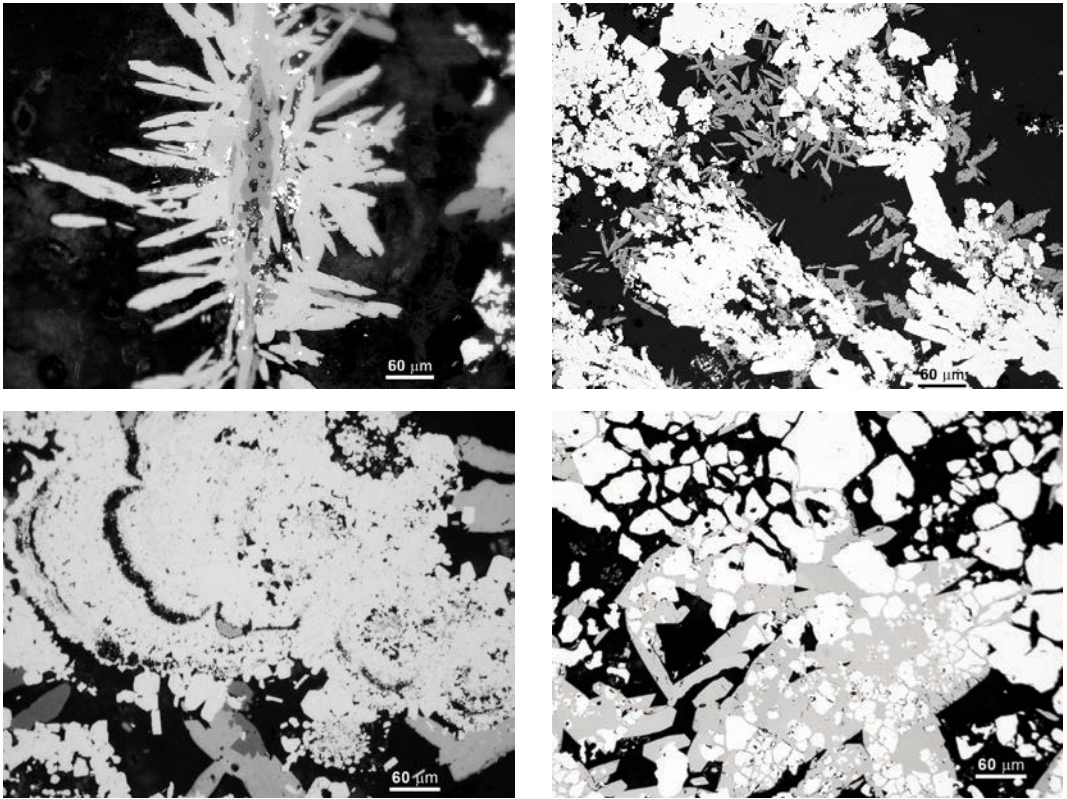


Рис. 3. Соотношения гематита II генерации с реликтами магнетитовых псевдоморфоз по раннему гематиту и агрегатами пирита в подводных колчеданах (6° с.ш. ВТП). Полированные шлифы в отраженном свете. Светло-серое – кристаллы гематита, серое – магнетит, белое – пирит; а – мелкие кристаллы гематита на магнетитовой псевдоморфозе по раннему гематиту; б – обрастание кристаллами гематита II генерации агрегатов зерен пирита; с – мелкие включения гематита по границам зон в колломорфном пирите, подчиняющиеся их форме; д – кристаллы гематита с включениями обломков пирита среди пиритовой брекчии.

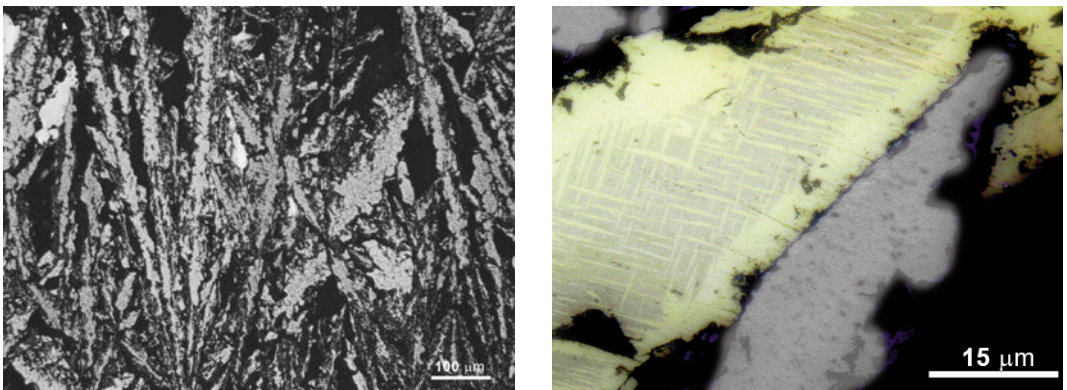


Рис. 4. I тип соотношений сульфидов с оксидами на участке Ирина-2 (поле Логачев, САХ). Полированные шлифы в отраженном свете: а – радиально-лучистый агрегат гематита (серое) с единичными мелкими линзообразными зернами изокубанита (светло-серое) между вытянутых гематитовых кристаллов; б – деталь предыдущего снимка: строение отдельной линзы (вверху слева) в гематитовом агрегате; в центре – решетчатая структура распада изокубанитового твердого раствора – лейсты халькопирита (светло-желтое) в изокубанитовой матрице (светло-серое) в окружении каймы халькопирита.

минерала и особенно прекрасные иллюстрации позволяют считать, что сульфидно-оксидные соотношения в южном комплексе колчеданов (18°5' – 21°8' ю.ш. ВТП) во многом подобны описанным выше в приэкваториальных участках ВТП (6° с.ш.). В южном комплексе количественные соотношения оксидов и сульфидов также сильно варьируют. Гематит корродирует и обрастает реликты сульфидов (пирита, халькопирита и др.), содержит включения обломков пирита и в некоторых зонах, как в северном рудопроявлении ВТП, замещается магнетитом иногда до полных псевдоморфоз. В пирит-гематитовой руде в многочисленных пустотах на крупные кристаллы гематита нарастают мелкие округлые чешуйчатые образования и скопления мелких кристалликов позднего гематита.

Таким образом, несмотря на значительную удаленность друг от друга этих двух колчеданных комплексов в ВТП, в них проявлены сходные ассоциации минералов и их соотношений, что свидетельствует о близком характере изменений режима серы и кислорода.

В рудных образцах из активного участка Ирина-2 в поле Логачев (САХ) нашими исследованиями были установлены: гематит, изокубанит, халькопирит, борнит, халькозин и гидроксиды железа. Между ними выявлено три типа соотношений.

К I типу отнесены соотношения гематита с изокубанитом и халькопиритом. Крупнокристаллический лучистый гематит содержит в интерстициях мелкие разрозненные линзы распавшегося изокубанитового твердого раствора (рис. 4а). Центральная часть линз представлена решетчатой структурой распада (рис. 4б), где решетка, образованная тонкими лейстами халькопирита, находится в матрице изокубанита, а весь решетчатый агрегат окружен каймой халькопирита. Следует подчеркнуть, что форма линз и внешняя халькопиритовая кайма подчинены морфологии гематитовых агрегатов. Это позволяет считать, что первоначально кристаллизовался гомогенный высокотемпературный ($T > 300^{\circ}\text{C}$). более медистый изокубанитовый (или халькопиритовый) твердый раствор, который позже подвергся распаду, выделив излишки меди в виде халькопиритовых лейст и кайм.

II тип соотношений наблюдается в ассоциации гематита с халькопиритом, борнитом и халькозином (рис. 5). Здесь под микроскопом в отраженном свете отчетливо видны прожилки халькопирита, которые секут и корродируют гематит, а также содержат

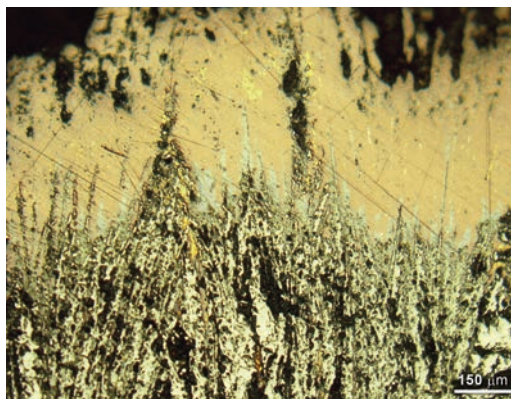
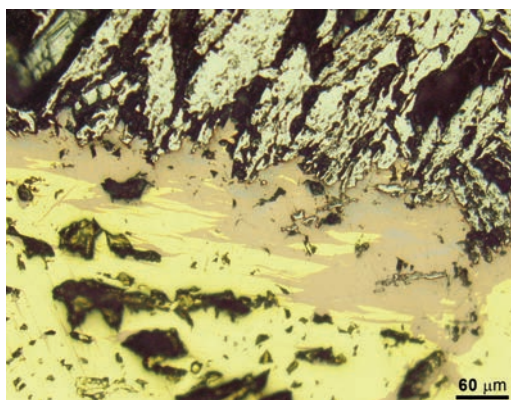
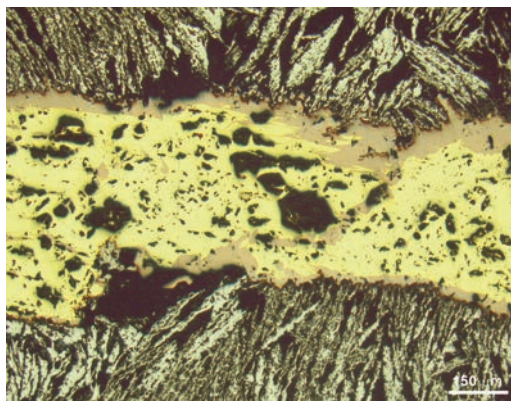


Рис. 5. II тип соотношений минералов в рудах участка Ирина-2. Реакционные преобразования на контакте крупно-лучистого гематита с секущим прожилком халькопирита. Полюсованные шлифы в отраженном свете: а – общий вид халькопиритового прожилка (желтое), секущего гематит (серое), с реакционной каймой борнита (коричневое) на контактах; б – приконтактный участок при большем увеличении с заметными голубовато-серыми пятнами сульфида меди (халькозин) в борните; с – метасоматическая зона борнита (светло-коричневое) по халькопириту (желтое) с «внешней стороны» радиально-лучистых агрегатов гематита (светло-серое); борнит содержит мелкие реликты халькопирита и прожилковидные халькозиновые образования (зеленовато-серое) на продолжениях гематитовых лучей.

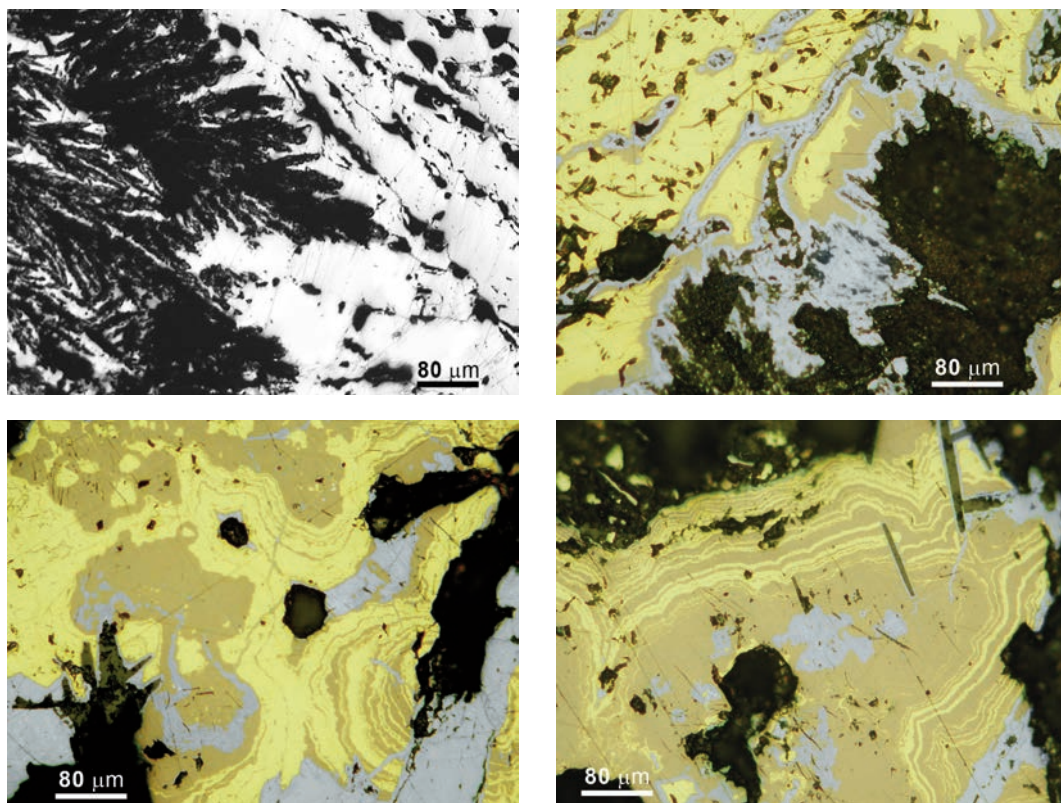


Рис. 6. III тип соотношений между гидроксидами железа, халькопиритом, борнитом и халькозином (участок Ирина-2, САХ). Полированные шлифы в отраженном свете: а – полная псевдоморфоза гидроксидов железа (черное) по ветвистому агрегату гематита среди пирита (белое); б – две реакционные метасоматические зоны – халькозиновая (голубовато-серое) и борнитовая (коричневое), сменяющие друг друга в направлении от псевдоморфозы гидроксидов железа по гематиту к вмещающему халькопириту (желтое); та же зональность в микромасштабе проявлена в тонких прожилках, секущих халькопирит; с, d – халькопирит-борнитовые (желтое и коричневое) агрегаты колломорфно-зональной структуры с включениями реликтов псевдоморфоз гидроксидов железа по гематиту; наблюдается различный характер расставаний и варьирующие соотношения компонентов; голубовато-серые выделения – халькозин.

его реликты (рис. 5а). В то же время вблизи контакта с гематитом по халькопириту развивается узкая зона борнита с реликтами халькопирита. Непосредственно на контакте с гематитом иногда видна кайма халькозина (рис. 5б). Местами борнит развивается по халькопириту, который корродировал и замещал гематит с внешней стороны его радиально-лучистых агрегатов. В борните заметны мелкие реликты халькопирита неправильной формы и халькозиновые «просечки» на продолжениях гематитовых лучей (рис. 5с). В этих случаях очевидно, что появление борнита с халькозином в халькопирите вблизи гематита связано кислороду, освобождающемуся при замещении гематита.

III тип соотношений характеризует ассоциацию, представленную оксидами и гидроксидами железа, халькопиритом, борнитом и

халькозином (рис. 6). В этой ассоциации реликты гематита замещены гидроксидами железа¹ практически до полных псевдоморфоз с красноватыми внутренними рефlekсами (рис. 6а). Иногда вокруг крупных псевдоморфоз (рис. 6б) проявлена та же, описанная выше во II типе соотношений, зональность: к псевдоморфозе примыкает зона халькозина, с удалением от псевдоморфозы она сменяется зоной борнита, а борнит далее непосредственно контактирует с реликтами халькопирита, по которому он и развивался. Тут же рядом халькопирит расцелен сетью тонких симметрично зональных прожилков, в которых наблюдается аналогичная последовательность тонких зон: по контакту с халькопиритом вытягивается борнитовая зонка, в направлении центра прожилка она сменяется халькозиновой, а непосредственно в его

¹ – Ближе минералы не определены из-за тонкой зернистости и микрогетерогенности псевдоморфоз.

центре прослеживается очень тонкая прерывистая черная полоска (возможно, пустотки частично с гидроксидами железа). В других близлежащих участках (рис. 6с, d) широко распространены зональные колломорфные борнит-халькопиритовые агрегаты, с разной шириной зон и разными количественными соотношениями халькопирита и борнита. В них также наблюдаются реликты псевдоморфоз гидроксилов железа по гематиту, но зональность, подобная показанной на рис. 6b, отсутствует. Халькозин находится здесь, в основном, в виде пятен и прожилков.

В гидротермальном поле Рейнбоу (36°4' с.ш., САХ) разными авторами выделено свыше 30 минералов, среди которых встречены самородные металлы, сульфиды, сульфаты, оксиды, гидроксиды и карбонаты.

По сравнению с описанными выше здесь имеют место соотношения иного типа (рис. 7). С одной стороны, это взаимодействие гидроксилов железа с высокотемпературной ассоциацией, представленной пирротином, сфалеритом и изокубанитом, с другой — соотношения гидроксилов железа с более низкотемпературной ассоциацией почковидных колломорфных агрегатов, сложенных пиритом, марказитом и сфалеритом. В первом случае гидроксиды железа интенсивно замещают пластинчатые кристаллы пирротина почти до полных псевдоморфоз. Иногда реликты кристаллов пирротина заключены в сфалерит-изокубанитовом агрегате и тогда гидроксиды железа в виде оторочки окружают также весь агрегат (рис. 7а). В других участках те же гидрокси-

Рис. 7. Соотношения пирротина, пирита, марказита, сфалерита и изокубанита с гидроксидами железа. Поле Рейнбоу (САХ). Полированные шлифы в отраженных электронах: а — реликт табличчатого кристалла пирротина, замещаемого гидроксидами железа. Кристалл окружен сфалеритом (светло-серое) с фестончатым выделением изокубанита (немного темнее). Весь агрегат оторочен каймой гидроксилов железа шестоватого строения (серое); б — радиально-лучистые агрегаты табличчатых кристаллов пирротина (наиболее светлое), переходящие к основанию в тонко-иглочатый агрегат, который почти полностью замещен гидроксидами железа (серое). Другая сторона сохранившихся неизмененных кристаллов пирротина покрыта тонкой оторочкой гидроксилов железа; в — почковидный пирит-марказитовый колломорфный агрегат (в центре — пирит, в краевой части почек — шестоватый радиально-лучистый марказит); почковидные агрегаты (серое) обрамлены зональной каймой с прерывистой цепочкой мелких кристаллов железистого сфалерита (белое) в окружении тонких зон гидроксилов железа с ярко-красными внутренними рефлексами (темно-серое); d — деталь предыдущей ассоциации.

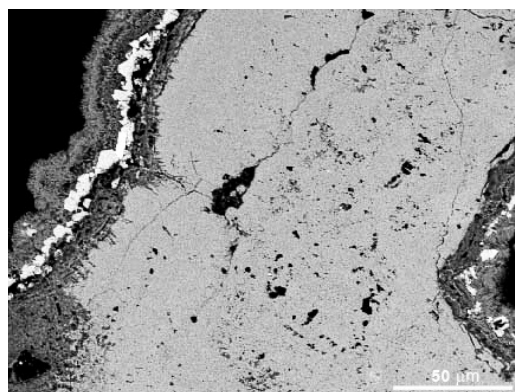
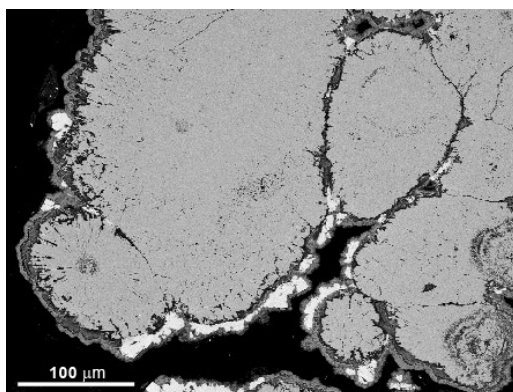
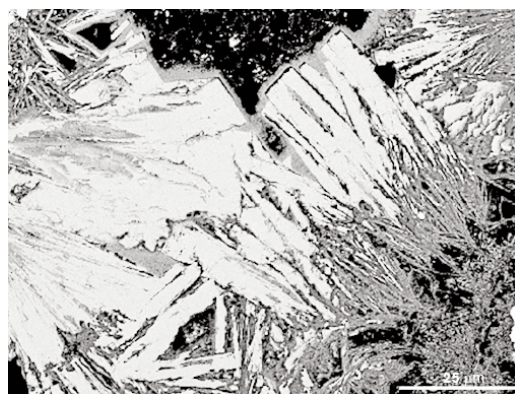
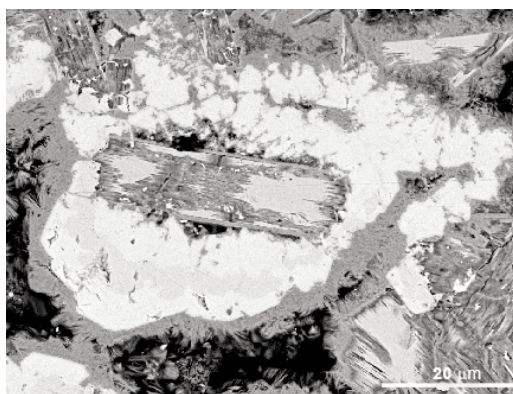


Таблица 1. Состав сульфидов из подводных колчеданов поля Рейнбоу, мас.% (по данным энергодисперсионного микроанализа)

Минерал	Fe	Cu	Zn	Co	S	Сумма	Формула	Рисунок
Пирротин	60.83	—	—	—	37.30	98.13	$Fe_{0.94}S$	7a
— " —	59.69	—	—	0.21	38.77	98.67	$Fe_{0.88}S$	7b
— " —	60.56	0.64	—	—	39.53	100.73	$Fe_{0.88}S$	7b
Пирит	46.71	—	—	—	53.14	99.85	$Fe_{1.01}S_{1.99}$	7c, d
Марказит	45.92	—	—	—	54.54	100.46	$Fe_{0.98}S_{2.02}$	7c, d
Сфалерит	21.96	0.07	42.27	—	34.21	98.51	$(Zn_{0.62}Fe_{0.37})_{0.99}S_{1.01}$	7c, d
— " —	23.75	0.17	41.28	—	35.20	100.40	$(Zn_{0.58}Fe_{0.39})_{0.98}S_{1.02}$	7c, d

Примечание: анализы пирротина рассчитаны на 1 атом S; пирита и марказита на 3 атома в формуле; сфалерита на 2 атома в формуле.

ды почти полностью замещают тонкоиглочатую часть в основании радиально-лучистого агрегата таблитчатых кристаллов пирротина и в виде корки покрывают этот агрегат со стороны не измененных таблитчатых кристаллов (рис. 7b, c). Согласно проведенным анализам (см. таблицу), химический состав реликта пластинчатого пирротина характеризуется существенно меньшим дефицитом железа ($x = 0.06$ в формуле $Fe_{1-x}S$), чем таблитчатый пирротин в радиально-лучистом агрегате ($x = 0.12$). Как известно, симметрия кристаллической ячейки пирротина зависит от дефицита железа и при значениях $x \approx 0.11$ до 0.2 пирротин из гексагональной модификации переходит в моноклинную (Минералы, 1960). Опираясь на эти данные, ранний реликт пирротина (рис. 7a), можно рассматривать как гексагональный, а пирротин в радиально-лучистом агрегате (рис. 7b) как моноклинный.

В наиболее низкотемпературной ассоциации, представленной колломорфными почками, в их центральной части находится пирит, а в краевой — шестоватый радиально-лучистый марказит (рис. 7c). Эти агрегаты обрамлены зональной каймой с прерывистой цепочкой мелких кристаллов железистого сфалерита в окружении тонких зон гидроксидов железа с ярко-красными внутренними рефлексамии. Химические составы сульфидов приведены в таблице. При большем увеличении в подобных каймах можно заметить отдельные включения мелких кристалликов барита вблизи сфалеритовой цепочки, а также направление роста зон шестоватых гидроксидов — от центральной цепочки кристаллов сфалерита они растут как наружу, так и в сторону марказита, очевидно, частично его замещая (рис. 7d).

Таким образом, с одной стороны, гидроксиды железа замещают сульфиды, с другой — покрывают их тонкими корками, в которых образуются прослои новых сульфидов.

Обсуждение результатов

Минеральные ассоциации сульфидов и оксидов железа, как известно, пользуются широким распространением в разных типах континентальных месторождений. Многочисленные примеры этих ассоциаций были рассмотрены А.Г. Бетехтиным более полувека назад с особым вниманием к смене минеральных ассоциаций, указывающих на изменение режима серы и кислорода в самом процессе рудоотложения (Бетехтин, 1953).

Исследования этой проблемы применительно к современным сульфидно-оксидным минеральным ассоциациям в колчеданах на дне океана проводятся нами в течение последнего десятилетия и промежуточные результаты докладывались на международных минералогических форумах (Mozgova *et al.*, 2004₁; 2004₂). Изложенные выше данные показывают, что изученные ассоциации в подводных колчеданах разнообразны по количественным и возрастным соотношениям сульфидных и оксидных компонентов, которые нередко меняются в микромасштабах пространства и времени. Тем самым они отражают соответствующие изменения режима серы и кислорода в подводных процессах и позволяют предполагать причины подобных изменений. Большая роль в таких исследованиях отводится минераграфическим наблюдениям под микроскопом в отраженном свете. Останемся на двух наиболее ярких примерах из описанных выше.

Один из них — соотношения в сульфидно-оксидной ассоциации в образцах колчеданов 6° ВТП. В участках, где руды имеют сравнительно простой состав (рудная ассоциация включает гематит разных генераций, магнетит и пирит), под микроскопом можно наблюдать отчетливую последовательность образования минералов, указывающую на изменения режима серы и кислорода во флюидах. Первоначально образовавшиеся

пластинки гематита (минерала с железом в высшей степени окисления) подвергаются мушкетовитизации, то есть замещению магнетитом (минералом, более бедным кислородом). Процесс начинается с образования краевых кайм и кончается формированием полных псевдоморфоз (рис. 2). Одновременно образуется пирит, представленный зональными колломорфными агрегатами. Эти соотношения соответствуют известной реакции мушкетовитизации при воздействии сероводорода, являющегося сильным восстановителем — $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Бетехтин, 1953). В дальнейшем происходят обратные явления — и реликты магнетитовых псевдоморфоз, и сопутствующий пирит обрастаются мелкими идиоморфными кристалликами гематита (II генерации). С одной стороны, это может указывать на изменение режима серы и кислорода, определяющее затухание сульфидообразования; с другой — на проникновение новых порций морской воды, которая, согласно ряду исследований (например, Constantinou, 1975), является хорошим окислителем. Так, по данным того же автора, даже при одной из наименьших отмечавшихся в морской воде концентраций кислорода (0.1 мл на 1 литр) пирит превращается в гетит.

Другим примером могут служить ассоциации в рудах активного участка Ирина-2 (поле Логачев, САХ). Здесь описан крупнокристаллический лучистый ранний гематит с редкими мелкими включениями распавшегося высокотемпературного ($> 300^\circ\text{C}$) изокубанитового твердого раствора. Форма этих зерен и краевая полоса халькопирита, окаймляющая структуру распада, подчинены форме интерстиции, где находятся эти включения. Это, видимо, указывает на близко-одновременное образование гематита с высокотемпературным изокубанитовым твердым раствором в его гомогенную стадию (рис. 4). В другом образце прожилок халькопирита сечет и корродирует сходный гематит (рис. 5). По краям прожилка на контакте с гематитом развивается реакционная кайма борнита, то есть более бедного железом сравнительно с халькопиритом сульфида меди, который содержит выделения халькозина, вовсе не содержащего железа. Очевидно, эти реакционные преобразования обязаны кислороду, высвобождающемуся при замещении гематита. В этих условиях железо из приконтактного халькопирита выносятся, и халькопирит вблизи границы с гематитом превращается сначала в борнит, а затем в халькозин. Сходный вынос железа из халь-

копирита с образованием реакционных кайм в окислительных условиях неоднократно описывался в континентальных месторождениях. Так, в колчеданах Кипра в процессе окислительного выщелачивания халькопирита по нему последовательно образуются реакционные зоны сначала более богатого медью идаита (Cu_3FeS_4), а затем ковеллина (CuS) (Constantinou, 1975). А.Г. Бетехтин, приводит пример выноса железа из халькопирита в окислительных условиях с образованием реакционных кайм борнита и халькозина, аналогичных описанным нами. Это явление объясняется им способностью железа освобождаться из состава халькопирита, «тогда как медь, обладая высоким сродством с серой, в тех же условиях может сохраняться в виде сульфидов, бедных железом или вовсе лишенных его» (Бетехтин, 1953).

Дальнейшее развитие процесса в подводных колчеданах выражается в замещении агрегатов гематита аморфными гидросульфидами железа до полных псевдоморфоз (рис. 6). Реликты таких псевдоморфоз наблюдаются в окружении халькопирита и халькопирит-борнитовых колломорфных зональных агрегатов. Этот процесс местами сопровождается дальнейшим интенсивным высвобождением железа не только из халькопирита, но и из борнита, в результате чего непосредственно на контакте с реликтами гидроксидных псевдоморфоз по гематиту появляется тонкая зона халькозина, реакционно замещающая борнит, который, в свою очередь, развился по халькопириту (рис. 6б).

Ограничиваясь лишь этими примерами, в целом можно заключить, что режим серы и кислорода в современных подводных колчеданах, как и в континентальных гидротермальных месторождениях, широко варьирует. Это находит отражение в изменениях минеральных ассоциаций сульфидов и оксидов железа. При затухании гидротермального процесса минеральные ассоциации обычно сменяются более низкотемпературными и менее богатыми сульфидной серой (вплоть до ее полного исчезновения). В то же время в зависимости от меняющегося состояния флюидов или окислительной способности замещаемых при метасоматозе минералов, может происходить чередование соотношений сульфидно-оксидных ассоциаций минералов в микромасштабах пространства и времени в процессе минералообразования. Это согласуется с теоретическими термодинамическими расчетами, согласно которым превращения оксидов железа в сульфиды и

обратно происходят в узком интервале рН и Eh значений (Гаррелс, Крайст, 1968). Полученные результаты подтверждают заключение А.Г. Бетехтина о том, что в процессе формирования руд имеют место многочисленные чередующиеся изменения этих режимов, в том числе и в микромасштабах.

Авторы благодарят сотрудников Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана С.Н. Ненашеву и Е.А. Борисову за обсуждение работы и ценные советы.

Литература

- Бетехтин А.Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд. АН СССР. **1953**. С. 122–275.
- Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Габлина И.Ф., Богданов Ю.А., Старостин В.И., Фаргуст Ф. Зональные трубки черных курильщиков из гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет 36°14' с.ш.) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. **2004**. № 3. С. 35–48.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия // М.: МИР. **1968**. 368 с.
- Минералы. Справочник. Т. I. М.: Изд-во АН СССР. **1960**. 617 с.
- Constantinou G. Idaite from the Skoriotissa massive sulfide orebody, Cyprus: its composition and conditions of formation // Amer. Mineralogist. **1975**. V. 60. P. 1013–1018.
- Fouquet Y.Y., Charlou J.-L., Ondreas H. et al. Discovery and first submersible investigations on the Rainbow hydrothermal field on the MAR (36°14' N) // EOS Amer. Geophys. Union. Transactions. **1997**. V. 78. № 46. P. 832.
- Mozgova N.N., Efimov A.V., Borodaev Yu.S. et al. Mineralogy and chemistry of massive sulfides from the Logatchev hydrothermal field (14°45' N Mid-Atlantic Ridge) // Explor. Mining Geol. **1999**. V. 8. № 3–4. P. 379–395.
- Mozgova N., Cherkashev G., Borodaev Yu., Stepanova T., Zhirnov E., Uspenskaya T. Sulfur and oxygen regimes in modern submarine hydrothermal ore-formation // 32nd IGC Florence 2004-Scientific sessions: abstracts (part 2). Florence. **2004**₁. P. 1197.
- Mozgova N., Cherkashev G., Borodaev Yu., Stepanova T., Zhirnov E., Uspenskaya T., Bernhardt H.-Yu. Oxide – sulfide assemblages as an indicator of sulfur and oxygen regimes in modern submarine hydrothermal sulfide formation. // Minerals of the Ocean. Integrated strategies-2. International conference. 25–30 April, 2004. Abstract. St. Petersburg: VNIIOkeangeologia. **2004**₂. P. 163–164.
- Tufar W. Recent complex massive sulfides mineralizations (black smokers) from the Southern part of the East Pacific Rise // Arch. f. Lagerst.forsch. Geol. B.-A. Wien. **1993**. B.16. S. 109–145.