

РЕКОНСТРУКЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЧЕДАННОГО ОРУДЕНЕНИЯ

Д.Н. Салихов, Г.И. Беликова

Институт геологии Уфимского научного центра РАН

450000, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 16/2

E-mail: ig@anrb.ru

Поступила в редакцию 20 июня 2005 г.

Методами химической термодинамики исследованы закономерности подводного сульфидного рудоотложения в зависимости от температуры, давления, концентраций компонентов гидротермального раствора. Рассмотрены особенности осаждения главных сульфидных минералов колчеданных месторождений Южного Урала: халькопирита, пирита, пирротина, галенита, Zn-теннантита, сфалерита.

Ключевые слова: *халькопирит, сфалерит, пирит, галенит, минерал, температура, давление, осаждение, гидротермальный раствор.*

RECONSTRUCTION OF THE PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS OF SULFIDE ORE MINERALIZATION

D.N. Salikhov, G.I. Belikova

Institute of Geology, Ufa Research Centre of RAS

Regularities of underwater sulfide mineralization are considered on the basis of chemical thermodynamic methods study of temperature, pressure and concentration of hydrothermal solutions. The specific peactures of precipitation of the main sulfide minerals of South Urals deposits: chalcopyrite, pyrite, pyrrhotite, galena, Zn-tennantite, sphalerite are discussed.

Key words: *chalcopyrite, pyrite, galena, sphalerite, temperature, pressure, precipitation, hydrothermal solution.*

В исследовании генезиса колчеданных месторождений важна оценка физико-химических параметров процессов минералообразования. Сведения о давлении, температуре, составе минералообразующей среды (РТХ-условия), получаемые методами термобарогеохимии, нередко носят локальный характер и ряд общих закономерностей не выявляют. Особенность термодинамического подхода состоит в том, что для расчетов используются термические величины: теплоемкости компонентов реакций, тепловые эффекты реакций при определенной температуре в рассматриваемом интервале

температур. При этом основными являются функции состояния – энтальпия, абсолютная энтропия, свободная энергия, не зависящие от промежуточных процессов, а только от начальных и конечных условий.

За рамками термодинамических расчетов остаются кинетические факторы: не рассматриваются причины, от которых зависят скорости реакций, а также пути, по которым могут проходить изучаемые процессы, т.е. временной фактор и механизмы реакций минералообразования¹. Тем не менее, методы расчетной термодинамики позволяют изучать отдаленные во

¹ Попытки установления связей между термодинамическими и кинетическими параметрами реакций предпринимались М. Эвансом, М. Поляни, В.И. Бабушкиным и другими исследователями.

времени процессы без непосредственного их наблюдения, что немаловажно в геологии. Кроме того, термодинамические расчеты ионно-минеральных равновесий позволяют количественно оценить такие характеристики, как кислотность и окислительно-восстановительный потенциал среды рудообразования. Если для современных «черных и белых курильщиков» значения рН и Eh удается измерить, соблюдая ряд предосторожностей, то для погребенных руд данные параметры труднодоступны в лабораторных экспериментах. Попытки оценить рН и Eh по водным вытяжкам либо суспензиям из насыщенных газовой-жидкими включениями минералов не могут дать в принципе объективных результатов, как из-за неизбежного грубого нарушения состава среды, так и из-за изменения масштаба шкалы рН, особенно при повышенных температурах, а для пересчета необходимо привлекать химическую термодинамику.

Концепция гидротермально-осадочного формирования колчеданного месторождения предопределяет необходимость расчета состояния сульфидной системы в зависимости от состава флюида, температуры и давления, меняющихся по мере поступления гидротерм на поверхность океанического дна и последующих процессов.

Неизбежная реакция гидротерм при смешении с холодной (по литературным данным от 2 до 5°C на глубине 2-3 км) морской водой связана с разбавлением, существенным изменением объема реакционной среды и снижением температуры. Возникающий градиент температур, возможное «вскипание» раствора меняют парциальное (индивидуальное) давление летучих компонентов: H₂S, H₂, CO₂ и т.п., следствием чего может быть существенное изменение величины Eh и рН раствора.

Главные ограничения метода в том, что термодинамикой не учитывается влияние кинетики реакций и роль каталитических явлений, развивающихся в сложной геохимической системе: сера–переходные металлы (сидерофилы Fe, Co, Ni)–халькофильные элементы (Cu, Zn, As, Pb)–литофильные элементы морской воды (Na, K, Mg, Ca, Mn, Cl, F и др.).

В совокупности действие перечисленных факторов значительно усложняет состояние минералообразующей системы. По мере усреднения свойств может меняться порядок отложения сульфидов, происходит преобразование ранее закристаллизовавшихся осадков.

Другим важнейшим этапом колчеданного рудообразования является преобразование первичных сульфидов в придонных условиях, связанное с развитием явлений гидролиза, сорбции, агрегирования, образования коллоидных структур, разрушения образовавшихся формирований при взаимодействии с вновь поступающими гидротермами и морской водой.

В настоящее время исследователи колчеданного оруденения все чаще обнаруживают признаки генетического сходства рудоотложения в гидротермальных полях современных океанов и на колчеданных месторождениях Урала.

Признаки подобия в строении рудных тел. Формирование медно-цинково-колчеданной рудной залежи месторождения Таш-Тау (юг Башкортостана, Баймакский рудный район) по типу современных океанических сульфидных холмов предполагалось еще в 1987 г. [Зайков, Масленников, 1987]. В настоящее время рудное тело рассматривается как придонная постройка типа «черного курильщика» – сдвоенный сульфидный холм [Кулешов, 1997].

Согласно выполненной В.В. Масленниковым реконструкции, рудная залежь Яман-Касинского медно-цинково-колчеданного месторождения также представляет собой сульфидный холм, напоминающий сульфидные постройки «черных курильщиков» на современных гидротермальных полях [Масленников, 1999].

Реликтовые сульфидные трубы. На Уральских колчеданных месторождениях Яман-Касы, Александринское, Октябрьское обнаружены реликты запечатанных хорошо сохранившихся сульфидных труб, имеющих структурно-минералогическую зональность, аналогичную трубам современных «черных курильщиков». К настоящему времени произведена типизация палеогидротермальных труб, выявлены черты сходства и отличия от сульфидных труб современных гидротермальных полей [Масленников и др., 1997, 1998; Масленников, Зайков, 1998; Тесалина и др., 1998; Herrington et al., 1998].

Ископаемые организмы. Псевдоморфозы колчеданной руды по фауне неоднократно обнаруживали на Сибайском месторождении С.Н. Иванов, В.А. Прокин, Г.К. Долматов, И.В. Воронин еще в 60-х годах прошлого столетия. Описаны оруденелые тела трубчатых червей, пелеципод, водорослей, остатков криноидей.

На Сибайском, Октябрьском, Бурибайском, Александринском и других колчеданных

месторождениях Урала обнаружены оруденелые остатки ископаемых организмов, относимых к типу *Vestimentifera*, сходных с теми, что населяют современные «черные курильщики».

Разнообразные оруденелые фаунистические остатки (псевдоморфозы сульфидов по вестиментиферам, моллюскам, полихетам) обнаружены на Комсомольском, Молодежном, Яман-Касинском, Юбилейном и других колчеданных месторождениях Южного Урала. Есть основание полагать, что оруденелая фауна присутствует на многих колчеданных месторождениях не только Южного, но и Среднего Урала [Масленников, 1999].

Температуры минералообразования.

По результатам термобарогеохимических исследований температуры сульфидного минералообразования современных гидротермальных построек составляют (в °С): поле Логачев-I – от 270 до 365°, данные прямых измерений > 353°, поле Рейнбоу – от 160 до 370°, прямые замеры – от 250 до 362°, Брокен Спур – от 259 до 406°, прямые замеры – 366°, «Венский лес», бассейн Манус (Тихий океан) – от 128 до 324°, прямые измерения – 275° [Бортников и др., 2004; Богданов и др., 2004, Симонов и др., 2002].

Для месторождений Южного Урала вместо температур минералообразования чаще приводятся температуры декрепитации, реже гомогенизации газовой-жидких включений: Учалинское – от 180 до 430°, декрепитация [Минеральные..., 1994]; Бакр-Тау: для пирита – 340°, для – сфалерита от 280 до 320°, для прожилково-вкрапленных руд – от 310 до 370°, халькопирита – 360° [Андриянова, 1994]; Юбилейное: по декрепитации пирита от 170 до 330°, сфалерита – 280°, халькопирита – 260°, по гомогенизации кварца – от 150 до 230° [Кривцов и др., 1968]; Сибайское: по декрепитации пирита – от 40 до 310°, халькопирита – от 145 до 390°, по гомогенизации кальцита – от 200 до 390° [Андриянова, 1976], температура минералообразования пирротина – 500-510° [Буслаев и др., 1992]; Узельгинское: по пириту из разных ассоциаций от 40 до 280°, от 40 до 410°, от 120 до 310°, от 220 до 290°, по халькопириту – от 80 до 430°, по сфалериту – от 80 до 270°, по пирротину – от 40 до 320° [Андриянова и др., 1992], температуры минералообразования пирротина оценены Ф.П. Буслаевым в 500° [Буслаев и др., 1992], максимальные температуры гидротерм рудных этапов составляют 470° [Поленков и др., 1981]; Гай-

ское: по гомогенизации кварца – от 65 до 390° [Андриянова и др., 1976].

Сопоставление опубликованных данных показывает, что максимальные температуры минералообразования современных гидротермальных руд, установленные методами термобарогеохимии (~ 400°) несколько выше полученных прямыми замерах (366°C), но ниже температур, выявленных для колчеданных уральских месторождений (410-500°C).

Обнаружение признаков сходства условий рудогенеза в древних и современных океанах позволяет более обоснованно использовать результаты непосредственных наблюдений современного рудоотложения для реконструкции условий минералообразования на известных колчеданных месторождениях.

Задача термодинамического анализа состояла в определении равновесных минеральных ассоциаций при определенных параметрах температуры, общего давления, парциальных давлений летучих (P_{H_2S} , P_{H_2O}) с учетом состава и концентраций компонентов минералообразующей среды.

По Уральским месторождениям сведения о химизме и концентрациях компонентов минералообразующих растворов, отлагающих сульфиды, однообразны и носят приближенный характер, что частично обусловлено методическими особенностями термобарогеохимии и несовершенством использованной аппаратуры.

Для Сибайского месторождения по результатам анализа многофазовых включений в кварце из массивных колчеданных руд растворы определены как хлоридно-натриевые, концентрации NaCl соответствуют интервалу 1-13 мас. %, экв NaCl, близкая соленость установлена и по включениям в кварце из руд с остатками фауны: 1-11 мас. %, экв. NaCl [Хайретдинов и др., 1980ф].

Согласно данным, полученным по включениям в сфалеритах месторождения Учалы, растворы имеют более выраженный сульфидно-натриевый состав, с незначительным содержанием K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , примерно так же могут быть охарактеризованы результаты по водным вытяжкам из включений в пиритах и халькопиритах Узельгинского месторождения [Андриянова и др., 1978]. Кроме того, в газовой фазе присутствуют CO_2 , H_2 , CH_4 , N_2 , CO [Хайретдинов и др., 1976ф].

Сравнение результатов изучения флюидных включений в минералах, ассоциирующих

Таблица 1
Состав основных солевых компонентов флюидных включений в минералах из современных сульфидных построек [Бортников и др., 2004]

Гидротермальное поле	Логачев-I		Рейнбоу		«Венский лес»			Брокен Слур		
	Много-фазовые (ангидрит)	Газово-жидкие (ангидрит)	Существенно-газовые (ангидрит)	Газово-жидкие первичные (ангидрит)	Газово-жидкие (мелкие, ангидрит)	Газово-жидкие (ангидрит)	Газово-жидкие в барите	Газово-жидкие (опаловидный кварц)	Газово-жидкие (ангидрит) «гнездо-видный»	Газово-жидкие (ангидрит)
Соленость, масс. % – экв. NaCl	26	4,2-16,2	4,3-6,7	4,1-7,7	4,5-7,7	5,3-7,2	6,6	1,6-4,2	4,2-6,3	4,9-5,8
Состав раствора	NaCl	NaCl, примесь KCl	NCl, примесь Na ₂ SO ₄	NaCl, примесь Na ₂ SO ₄ , возможно KCl	NaCl, примесь KCl, возможно Na ₂ SO ₄	NaCl, примесь KCl	NaCl, примесь KCl	NaCl	NaCl	NaCl
Давление минералообразования			300 бар			250 бар				

с сульфидами в современных постройках (табл. 1), показывает, что соленость растворов резко отличается только по данным многофазовых включений в ангидрите с гидротермального поля Логачев-I (превышение в 2 раза), данные по остальным постройкам укладываются в интервал 1,6-16,2 мас. %, экв NaCl, что сопоставимо с данными по месторождениям Южного Урала.

Более детальная информация о химическом составе современных гидротермальных растворов была получена исследователями при анализе проб, отобранных с глубоководных обитаемых аппаратов титановыми батометрами непосредственно с мест истечения гидротерм (табл. 2). Для сравнения здесь же показан состав и физико-химические свойства океанской воды, разительно отличающиеся от таковых для гидротермальных растворов, в частности, по температуре, pH, содержанию газообразных компонентов: CH₄, H₂, H₂S и металлов: Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Fe.

Расчет равновесных минеральных ассоциаций (в качестве критерия равновесия использован минимум свободной энергии) производился по реакциям, отражающим отложение и последующие преобразования сфалерита, халькопирита, пирротина, пирита, галенита, Zn-теннантита (блеклая руда)², ковеллина, борнита, магнетита в системах Fe-Zn-Cu-H₂S, Fe-Cu-Zn-As-H₂S, Fe-Pb-H₂S.

Алгоритм расчета следующий: 1) вычисляются изменения функций состояния системы ΔH₂₉₈⁰ и ΔS₂₉₈⁰, далее постоянные интегрирования A_{const} и B_{const} температурной зависимости ΔH(T) и ΔS(T); 2) рассчитываются ΔH_T⁰ и ΔS_T⁰ по уравнениям Кирхгофа ΔH_T⁰ = A_{const} + ∫₂₂₉₈^T ΔC_p dT и ΔS_T⁰ = B_{const} + ∫₂₂₉₈^T ΔC_p/T • dT; 3) вычисляются – свободная энергия ΔG_T⁰, потенциалы E⁰, Eh и величина pH.

Соотношения областей термодинамической устойчивости сульфидов для наглядности отображены на диаграммах с характеристическими координатами Eh (окислительно-восста-

² Согласно данным А.И. Цепина и Н.Н. Мозговой, детально занимавшихся особенностями состава блеклых руд разных типов месторождений Ю. Урала (Учалы, Майское, Таш-Тау, Комсомольское, Октябрьское и др.) блеклые руды очень близки по составу и представлены главным образом цинксодержащими теннантитами-зандбергитами, а тетраэдриты установлены только на месторождениях Сибай и Узельга [Цепин, Мозгова, 1980].

Химический состав современных гидротермальных растворов

Параметры и компоненты*	Гидротермальные поля		Параметры и компоненты**	Океанская вода	Поле Рейнбоу
	Рейнбоу	Брокен Спур			
T°C	360-365	356-364	T°C	7	360
pH	2,8-3,1	–	pH	8	2,9-3,1
Si, мМ/кг	6,9-8,0	–	Cl ⁻ , мМ/кг	553	753
Cl ⁻	>750	469	SO ₄ ²⁻	28,6	не. опр.
CO ₂	<16	–	Ca ²⁺	10,4	4,4
H ₂ S	1-2,5	9,3	Mg ²⁺	54,0	не. опр.
CH ₄	2,2-25	0,065	Na ⁺	475,0	523
Fe	24	1,68-2,16	NH ₄ ⁺ , мМ/кг	<0,01	<0,01
Mn	2,25	0,26	CH ₄	4·10 ⁻⁷	2,17
Cu, мкМ/кг	30	68,6	H ₂ , мкМ/кг	4·10 ⁻⁴	13,0
Zn	160	88	H ₂ S, мкМ/кг	0	2,0-2,5
Co, нМ/кг	7500	422	N ₂ , мкМ/кг	590	не. опр.
Cd	2000-2300	145	Fe, мкМ/кг	<0,001	2700
Pb	230-250	376	Cu	0,007	30
Ni	130-190	–	Zn	0,01	160
V	150	–	CO	0,00003	7,5
Ag	120	–	Ni	0,011	0,027-0,19
Au	13	–	Pb	0,00001	0,05-0,25

Примечание. * – по [Богданов и др., 2002]. ** – по [Леин и др., 2000, 2004].

новительные свойства среды минералообразования, ox/red состояние) – pH (кислотно-основные свойства); значения температуры, давления, концентрации минералообразующих компонентов выполняют роль дополнительных переменных для выяснения тенденции развития системы с изменением условий рудоотложения.

Расчет полей устойчивости сульфидов выполнен для следующих условий:

1) Температурный интервал от 423 до 50°C (700-323°K). Диаграммы рассчитаны для температур 423, 150 и 50°C. Нижний предел необходим для выяснения возможности рудоотложения из разбавленных морской водой гидротермальных растворов;

2) Значения давлений в системе (P общее) приняты равными 100, 200, 300, 500 атм. Для сравнения выполнен расчет при P_{об} = 1 атм.

3) Концентрации основных компонентов рудообразующих растворов в соответствии с результатами анализа современных гидротерм взяты следующие:

Cu²⁺ – 10⁻²-10⁻⁶ М/л,

Zn²⁺ – 10⁻²-10⁻⁶ М/л,

Pb²⁺ – 10⁻²-10⁻⁶ М/л,

Fe²⁺ – 10⁻²-10⁻⁴ М/л,

HS⁻ – 10⁻² М/л,

P_{H₂S} – 10⁻² атм., 10⁻¹ атм., 10¹ атм.

Известно, что формы миграции элементов в природных флюидах разнообразны. В расчетах условно принято, что кроме ионной формы, перенос рудообразующих металлов в гидротермальных условиях осуществляется в виде ассоциированных молекулярных частиц.

Последовательность выделения первичных сульфидов при T = 423°C, P_{H₂S} = 10⁻² атм. в соответствии с их термодинамическими свойствами отражена на диаграмме (рис. 1), где главной характеристической переменной является степень восстановленности флюида, несущего H₂, H₂S, HS⁻, H⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, молекулярные ассоциаты (Cu, Zn, Pb, Fe, As), а также их диссоциированные формы (перечислены наиболее важные). По мере нарастания окислительности раствора сульфиды кристаллизуются в следующем порядке: железистый сфалерит, сфалерит, вюрцит, халькопирит, пирротин, блеклая руда, галенит, пирит. При значительном повышении окислительности среды могут осаждаться ковеллин, борнит, магнетит.

Границы начала кристаллизации, совместного выделения сульфидов меди, железа и

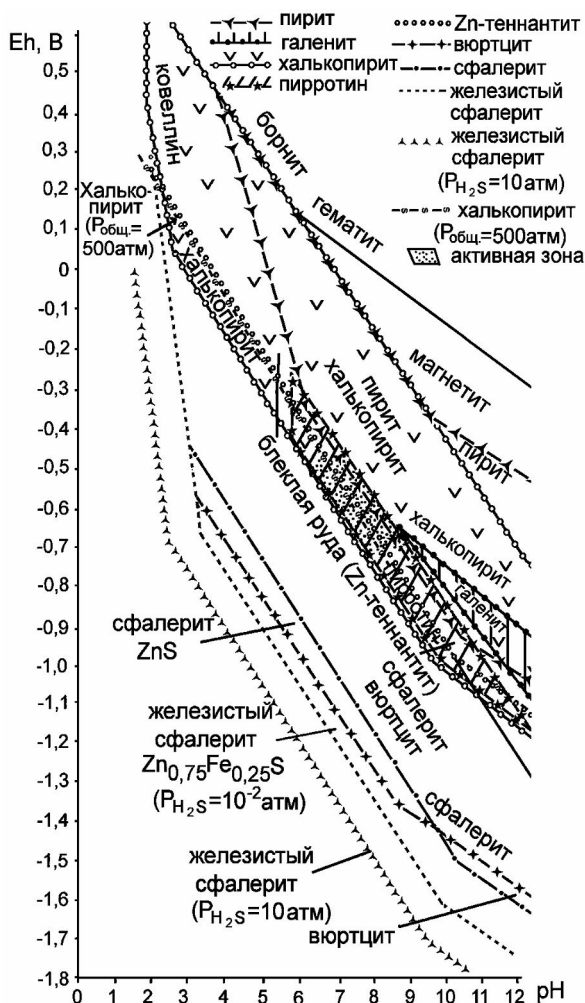


Рис. 1. Соотношения устойчивости сульфидных минералов при температуре 423°C, $P_{H_2S} = 10^{-2}$ атм.

По значениям Eh границы начала кристаллизации сфалерита и халькопирита (а также остальных сульфидов) удалены друг от друга. Следовательно, для отложения руд существенно цинковых и существенно медноколчеданных, необходимы неодинаковые стартовые условия. Причем, различие касается, главным образом, степени окисленности среды (Eh), тогда как кислотность (pH) растворов может быть одинаковой.

Очень компактно, частично перекрывая друг друга, размещаются поля устойчивости пирротина и Zn-теннантита, Zn-теннантита и галенита, узкая зона пирротина и пирита; почти все это, как уже отмечалось, – в пределах кристаллизационного поля халькопирита (pH = 4,5-9,5, Eh от 0,2 до -0,9 В). Следует заметить, что существуют отдельные области, преимущественного выпадения халькопирита (pH ~ 2,5-4, Eh около -0,3-0,0 В) и пирита (pH > 0,9, Eh от -0,35 до -0,7 В).

Кроме того, на диаграмме выделяется так называемая активная зона, где одновременно могут осаждаться халькопирит, пирротин, Zn-теннантит, частично галенит, пирит, частично сфалерит (pH ~ 6,5-8, Eh от -0,45 до -0,7 В), т.е. весь комплекс сульфидов.

Диапазон оптимальных значений Eh-pH для осаждения агрегата сульфидов, на первый взгляд, значителен, в действительности же это очень небольшое, сравнительно с площадью диаграммы, поле. Количественно в активной зоне преобладают халькопирит, пирротин, блеклая руда, в подчиненном количестве – пирит, галенит, сфалерит.

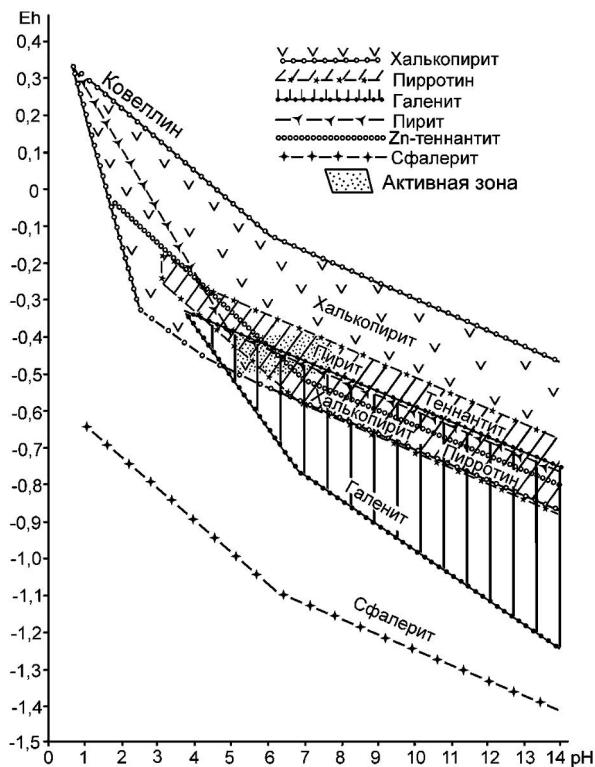
Согласно диаграмме (рис. 1), металлы рудоносных растворов, из которых происходит образование комплекса сульфидов, кроме галенита³, представлены как ионными формами, так и ассоциированными молекулами. Основным источником серы является газообразный сероводород и частично гидросульфид-ион HS⁻. Изменение концентрации компонентов

свинца в определенных интервалах значений pH (рис. 1) сближены, а области стабильности частично накладываются, либо совмещаются полностью. Так, осаждение пирротина при значениях pH ≈ 5 начинается практически одновременно с халькопиритом; при небольшом изменении Eh, возникают условия, благоприятные для отложения Zn-теннантита, галенита, пирита.

Одной из характерных особенностей диаграммы является ее «асимметричность». Графически диаграмма состоит как бы из двух частей, неравноценных по количеству размещаемых в них полей устойчивости сульфидов: верхнее поле халькопирита, вмещающее пирротин, пирит, галенит, Zn-теннантит, сюда же примыкают ковеллин, борнит, магнетит и нижнее поле – преимущественно сфалерит и его разновидности (вюртцит, железистый сфалерит).

³ В образовании галенита участвуют растворы, содержащие ассоциированные молекулярные формы Pb.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ



гидротерм отражается на условиях выделения сульфидов. В наибольшей степени это проявляется при колебании содержаний H_2S и HS^- . Возрастание парциального давления сероводорода в гидротермальном флюиде в 1000 раз приводит к смещению границ начала осаждения сульфидов в более восстановительную область, что показано на рис. 1 на примере железистого сфалерита. При этом вся диаграмма смещается параллельно себе примерно на $-0,15$ В. К аналогичному результату приводит повышение концентрации ионных форм Fe, Cu, Zn в растворе, что частично меняет конфигурацию диаграммы, но касается это только самой верхней ее части. Координаты активной зоны также меняются, благоприятной для выделения сульфидов становится более восстановительная среда. Однако, очередность осаждения сульфидов и очертания поля активной зоны не изменяются.

Итак, чем более насыщен флюид газообразным сероводородом и выше концентрация рудных компонентов, тем раньше, то есть при

Рис. 3. Соотношения устойчивости сульфидных минералов при температуре $50^\circ C$, $P_{H_2S} = 10^{-2}$ атм.

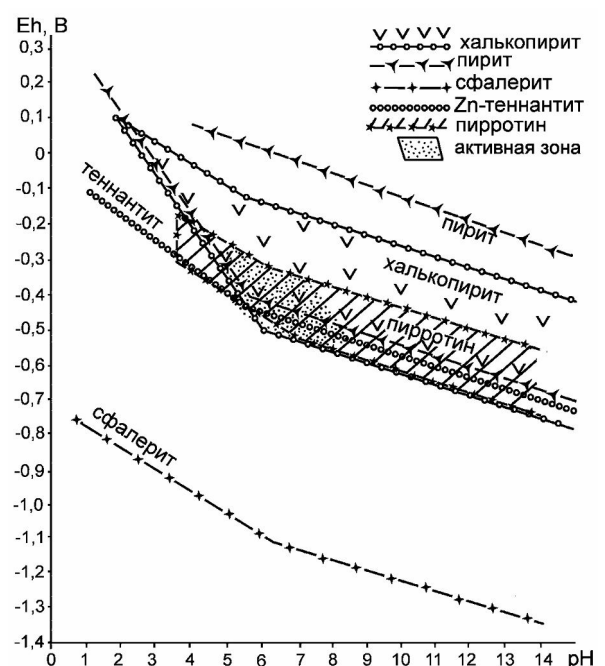
Рис. 2. Соотношения устойчивости сульфидных минералов при температуре $150^\circ C$, $P_{H_2S} = 10^{-2}$ атм.

меньших значениях Eh и pH, начинается осаждение сульфидов.

Последовательность осаждения сульфидов меди, железа, цинка, свинца рассматривалась также при температурах $150^\circ C$ (рис. 2) и $50^\circ C$ (рис. 3) На рис. 3 размещены лишь главные сульфиды уральских колчеданных месторождений, в частности, не показан галенит. Со спадом температуры меняются контуры и размеры полей устойчивости сульфидов, что указывает на изменение оптимальных значений Eh-pH их кристаллизации, это особенно заметно при наложении диаграмм. Максимальные изменения проявляются в значениях Eh, характеризующих степень окислительности среды, и в малой степени это относится к величинам pH. Сопоставительное изучение диаграмм (рис. 1, 2, 3) выявляет те же особенности, что были отмечены для высокотемпературной диаграммы (рис. 1):

1) обособленность размещения полей сфалерита и группы остальных сульфидов – асимметричность всех диаграмм;

2) наличие «активных зон», где различия между отдельными сульфидами затухива-



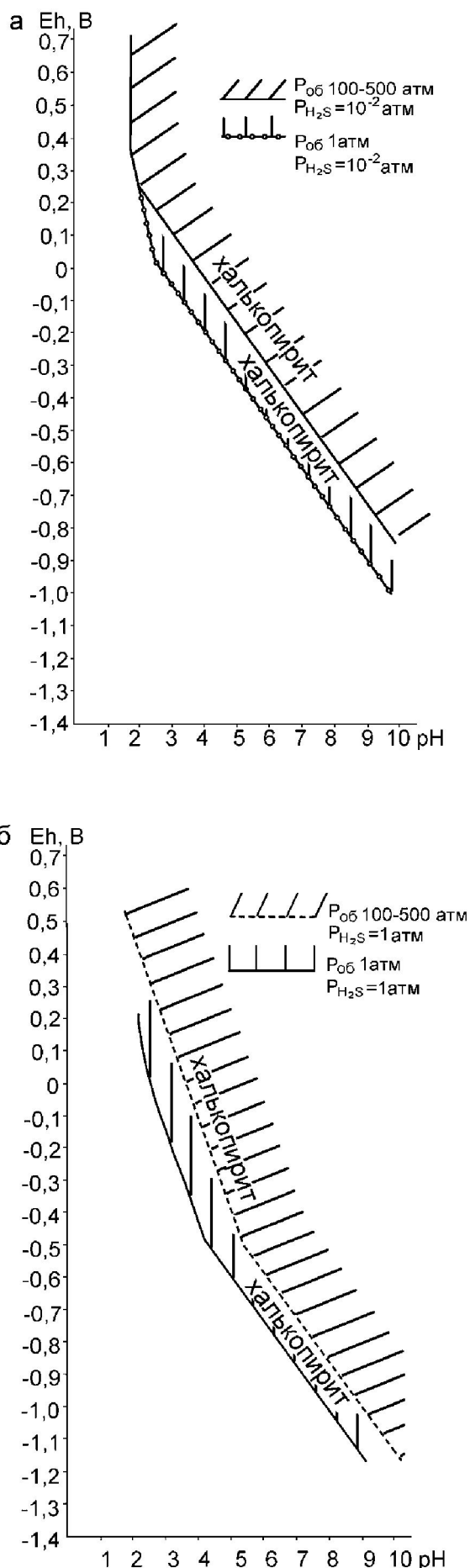


Рис. 4. Смещение границ образования халькопирита с изменением общего давления в системе и парциального давления H_2S при температуре 423°C .

ются и можно ожидать присутствия всего комплекса минералов.

Соотношения устойчивости сульфидов зависят не только от температурных условий, но и от давления, поскольку используемая в расчетах свободная энергия является функцией температуры и давления. Степень влияния давления определяется мерой изменения объема компонентов реакции (расширение, сжимаемость). Обычные изменения объема твердых веществ незначительны, в отличие от газообразных фаз. Поскольку рассчитывались равновесия с участием газообразного сероводорода и парообразной воды, то представляло интерес выяснить, в какой мере общее давление в системе влияет на условия осаждения сульфидов.

По опубликованным данным, давление в процессах колчеданообразования оценивается от 100 до 700 атм. Расчетами было установлено, что при повышении общего давления в системе от 1 до 100 атм. происходит смещение границ полей сульфидов в окислительную область, тогда как увеличение парциального давления сероводорода приводит к противоположному эффекту. Одновременный рост $P_{\text{общ}}$ до 100 атм. и $P_{\text{H}_2\text{S}}$ на два порядка как бы компенсируют влияние друг друга на смещение границ равновесия, координаты диаграммы изменяются мало. Влияние более высоких давлений на условия кристаллизации рассмотрены далее на примере халькопирита. Начиная с $P_{\text{общ}} > 100$ атм. (при неизменном $P_{\text{H}_2\text{S}}$) положение полей устойчивости халькопирита практически не меняется: начальные границы при значениях давлений в 200, 300, 500 атм. отличаются между собой не более, чем на ширину линий диаграммы (рис. 4).

В то время, как рост общего давления выше 100 атм. почти не меняет условий осаждения, повышение парциального давления сероводорода заметно сказывается на положении границ равновесия, смещая все поле халькопирита в область восстановительных значений Eh. Выявляется таким образом, что на условия осаждения сульфидов влияет не столько общее давление в системе, сколько парциальное дав-

Изменение оптимальных условий осаждения халькопирита в зависимости от температуры и давления (в пределах активной зоны)

Давление 1 атм.			Давление 500 атм.		
Температура, °С	pH	-Eh, В	Температура, °С	pH	-Eh, В
50	~6,0-9	0,1-0,55	50	7,0-10	0,03-0,48
150	~5,2-7,7	0,38-0,50	150	6,2-8,7	0,31-0,43
423	6,5-8	0,45-0,70	423	7,5-9	0,38-0,63

ление сероводорода, т. е. газообразного компонента минералообразующей среды.

Ранее уже упоминалось, что на всех диаграммах, рассчитанных для разных температур кристаллизации сульфидов, выявляется активная зона (характеризуемая возможностью одновременного осаждения всех сульфидов). При совмещении диаграмм оказывается, что координаты активных зон для всех температур существенно не отличаются. На примере халькопирита были сопоставлены положения активных зон для разных температур и давлений при значении парциального давления сероводорода $P_{H_2S} = 10^{-2}$ атм. (табл. 3).

Повышение давления до 500 атм. в изотермических условиях приводит к небольшому смещению координат pH в сторону увеличения в близонейтрально-слабощелочную область, значения Eh при этом отвечают более окислительным средам. При снижении температуры от 423 до 50°C в изобарических условиях диапазон pH, благоприятных для осаждения, сначала сдвигается в сторону понижения при 150°C, затем возвращается почти к прежним значениям. Интервал величин Eh смещается в более окислительную область.

В целом расчеты показывают, что охлаждение гидротермального раствора, как при нормальном, так и высоком (500 атм.) давлении в большей мере сказывается на изменении оптимальных значений Eh. В меньшей мере проявляется роль pH.

Асимметричное строение диаграммы мало связано с концентрацией компонентов первичного рудоносного раствора, общим давлением в системе, температурой кристаллизации и обусловлено, очевидно, каким-то общим свойством сульфидов. В начале главы уже упоминалось, что в расчетных методах химической термодинамики используется ряд функций состояния компонентов реакций, среди них

теплоты образования ΔH_T^0 . Особенностью сульфидов, слагающих основную массу колчеданных руд, является значительный разрыв в величинах отрицательных энергий образования (из составляющих их элементов в расчете на один атом серы) для сфалерита (и его разновидностей) и группы остальных сульфидов (табл. 4).

Существенно отличается сфалерит от остальных сульфидов значением стандартного электродного потенциала в реакции типа $Me^+ + S^{2-} \rightarrow MeS + 2e$, а также тугоплавкостью. Сопоставление некоторых важных физико-химических свойств рудных металлов – Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Pb выявляет обособленность цинка и свинца в этой группе – по величинам абсолютной энтропии, потенциалу ионизации (по первой ступени), и особенно по температурам плавления. Чистый сфалерит теоретического состава при нагреве возгоняется, минуя жидкую фазу.

Все металлы, сульфиды которых приведены в табл. 4, кроме цинка и свинца, входят в группу так называемых d-элементов, для которых характерна близость химических свойств их соединений, в частности, сульфидов, в большинстве своем нестехиометричных и способных восстанавливаться до металлов.

Сходство термодинамических свойств обуславливает компактное размещение полей устойчивости халькопирита, пирротина, пирита, Zn-теннантита обособленно от сфалерита (рис. 1). Условия отложения сульфидов меди и железа сходны, иногда границы стабильности не различимы, они просто совмещаются друг с другом, что связано, очевидно, с особенностями электронного состояния катионной составляющей, поскольку анион у всех рассматриваемых минералов одинаков.

Обособленность зоны отложения сфалерита среди других сульфидов, таким образом,

Теплоты образования сульфидов (в расчете на 1 атом серы)

№ п/п	Минерал	$-\Delta H^{\circ}_{обр.}$, ккал/1 атом S	Литературная ссылка
1	Железистый сфалерит $Zn_{0,75}Fe_{0,25}S$	52,8	Данная работа
2	Сфалерит Zn S	48,78	Robie et al., 1995
3	Вюртцит Zn S	46,6	Наумов и др., 1971
4	Галенит Pb S	23,49	Robie et al., 1995
5	Пирротин $Fe_{0,90}S$	23,32	Robie et al., 1995
6	Халькопирит Cu Fe S ₂	23,29	Robie et al., 1995
7	Борнит Cu_5FeS_4	22,20	Robie et al., 1995
8	Миллерит Ni S	21,74	Robie et al., 1995
9	Пирит Fe S ₂	20,49	Robie et al., 1995
10	Халькозин Cu ₂ S	20,0,5	Robie et al., 1995
11	Джайпурит Co S	19,8	Наумов и др., 1971
12	Zn-теннантит $Cu_{10}Zn_2As_4S_{13}$	18,76	Данная работа
13	Халькопирит $Cu^{2+}FeS_2$	17,4	Данная работа

не случайна и связана с особенностями его свойств.

Из проведенных расчетов явствует, что осаждение сульфидов возможно при различных температурах, а степень дифференцированности осадков зависит от одновременного действия комплекса факторов. Суждения о последовательности отложения сульфидов в природных условиях не могут восприниматься однозначно (как это иногда бывает), поскольку никогда нет полноты информации о составе рудоносного раствора, его реальной концентрации, параметрах Eh-pH, в ряде случаев оказываются важными сведения о P-T условиях. Расчеты, выполненные с рядом упрощений и приближений, показывают, что даже в сходных термобарических условиях существуют области, оптимальные для последовательного либо совместного одновременного осаждения агрегата сульфидов, равно как при значительно отличающихся температурах и давлениях (>100 атм.) возможны недифференцированные осадки сульфидов при соответствующих Eh-pH параметрах. В реальных условиях все значительно сложнее. Далеко не всегда первичность отложения того или иного сульфидного минерала объясняется изменением P-T условий.

Согласно модели подводного гидротермально-осадочного генезиса, формирование первичных отложений происходит вблизи мест истечения гидротерм на океаническое дно. Трубы «черных курильщиков» представляют тела, в которых кристаллизующиеся суль-

фиды наслаивались с определенной закономерностью, насколько это позволяло постоянное перемешивание выбрасываемыми либо спокойно истекающими гидротермальными потоками, придонными течениями, локальными вихрями смешивающихся струй морской воды и гидротерм. Трубы нарастали, развивались, обрушивались и т.д. Эволюция минералообразующей системы в непосредственной близости от сульфидных труб связана с появлением новых ионных форм (меняются константы диссоциации компонентов), изменяются концентрационные соотношения, солевой состав (в связи с изменчивостью температурного коэффициента растворимости компонентов), одновременно концентрация раствора значительно понижается из-за механического разбавления океанической водой (изменяются коэффициенты активности компонентов). Помимо этого, среда минералообразования будет иметь иные физические свойства: плотность, вязкость, электропроводность, смачиваемость и т.п.

Часть сульфидного материала, не осевшая на стенках труб или в непосредственной близости от них, клубами поднималась в виде взвеси, образуя «дымы курильщиков». По наблюдениям за современными действующими «курильщиками» гидротермальными флюидами, содержащими взвесь сульфидов, проявляют себя по-разному. Одни из них всплывают вверх над трубами, образуя поднимающийся плюм, постепенно расслаивающийся. Другие флюиды с густой черной взвесью движутся горизон-

тально или спускаются по склону построек [Богданов и др., 1997]. Особенности распределения сульфидных взвесей в толще морских вод связаны, вероятно, с плотностью «дымов», степенью дисперсности сульфидных частиц (что, в свою очередь, зависит от скорости их образования), вязкостью и плотностью морских вод, морских течений.

Детальное изучение мутности плавучих плюмов поля Рейнбоу [Богданов и др., 2002] позволило выяснить неравномерное распределение взвеси в слоях плюма. Максимальная мутность, измеренная нефелометрически, наблюдалась у дна в пределах гидротермального поля и непосредственно возле него, а также в водной толще в 200-250 м от дна. Многослойная структура плюма неустойчива. Следуя наиболее общим представлениям теории равновесия дисперсных гетерогенных систем, где коагуляция сопоставляется с кристаллизацией, а пептизация с растворением, можно предположить, что устойчивость плавучих плюмов с течением времени будет утрачена. Разрушение плюма, представляющего собой структурированную систему, возможно как в результате агрегирования, срастания взвешенных дисперсных частиц и их оседания, так и обратного процесса – перехода тонкодисперсных фаз в золь. Какой из процессов получит преимущественное развитие, будет зависеть от ряда причин: степени дисперсности сульфидов, концентрации дисперсной фазы, рН среды, наличия электролитов, дестабилизирующих систему, присутствия веществ-стабилизаторов, способности дисперсной фазы к пептизации и т. д.

Отдаленными последствиями разрушения плюмов будет образование сульфидных отложений уже на каком-то удалении от устья гидротермального источника. Если учесть, что химическое растворение сульфидов вызывает затруднение и требует создания особых условий (присутствие окислителей и очень высокая кислотность среды, близкая к $\text{pH} = 0$), то, скорее всего, произойдет осаждение дисперсной фазы плюмов, т. е. сульфидных минералов.

Можно предположить, что температура образования подобных скоплений оседающих сульфидов будет ниже, чем отлагающихся непосредственно на месте истечения гидротермальных растворов. Форма рудных тел пластовая (или линзообразная), текстура руд слоистая, тонко- и мелкозернистая, минералы кристаллографически правильные, а зерна с обломковид-

ными контурами отсутствуют, сульфидных труб или их обломков может не быть. Возможны сульфидизированные фаунистические остатки.

Таким образом, подводные сульфидные тела, образуемые одним гидротермальным раствором, могут сформироваться пространственно обособленно, в неодинаковых физико-химических условиях: при разных температурах, давлениях, Eh-pH параметрах, отличаться формой рудных тел, текстурой, структурой, составом главных и второстепенных минеральных ассоциаций.

Заключение

Привлечение методов химической термодинамики к изучению физико-химических условий отложения гидротермально-осадочных колчеданных руд Южного Урала позволило установить следующее:

1. Последовательность выделения сульфидных минералов в большей мере определяется ox/red состоянием среды минералообразования, концентрацией компонентов раствора, в меньшей – его кислотностью и температурой рудоотложения. Общее повышение давления в системе, начиная со 100 атм., на последовательность кристаллизации сульфидов не влияет.

2. В интервале температур 400-50°C существует соотношение величин Eh-pH – активная зона, в которой последовательность выделения не соблюдается, происходит совместное осаждение всего комплекса сульфидов.

3. На диаграмме соотношений устойчивости поле сфалерита и его разновидностей размещается в восстановительной области обособленно от халькопирита, галенита, пирротина, Zn-теннантита, пирита, вплотную примыкая к активной зоне. Данная закономерность проявляется при всех температурах изученного интервала.

4. Результаты выполненных расчетов достаточно определенно свидетельствуют в пользу гидротермально-осадочной природы рассмотренного типа колчеданных руд.

Список литературы

Андриянова Н.А. К температурным условиям образования руд месторождения Бакр-Тау (Южный Урал) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Республики Башкортостан. Мат-лы совещ. Уфа: ИГ УНЦ РАН, 1994. С. 54-56.

- Андрянова Н.А., Беликова Г.И., Хайретдинов И.А.* Данные термобарогеохимии и генезис медно-колчеданных месторождений Южного Урала // Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978. С. 40-54.
- Андрянова Н.А., Василенко В.Н., Буслаев Ф.П. и др.* Физико-химические условия рудоотложения // Медно-колчеданные месторождения Урала. Условия формирования. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. С. 220-239.
- Андрянова Н.А., Хайретдинов И.А., Нестеренко Н.И.* РТ-условия формирования медно-колчеданного месторождения // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Уфа: ИГ БашФАН СССР, 1976. С. 93.
- Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В. и др.* Минералого-геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, Срединно-Атлантический хребет (36°14' с.ш.) // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44. № 6. С. 510-542.
- Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В. и др.* Новый тип современных минералформирующих систем: черные курильщики гидротермального поля на 14°45' с.ш., Срединно-Атлантический хребет // Геология рудных месторождений. 1997. Т. 39. № 1. С. 68-90.
- Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г., Богданова О.Ю. и др.* Низкотемпературные отложения гидротермального поля Логачев (Срединно-Атлантический хребет) // Геология рудных месторождений. 2004. Т. 46. № 4. С. 313-331.
- Бортников Н.С., Симонов В.А., Богданов Ю.А.* Флюидные включения в минералах из современных сульфидных построек: физико-химические условия минералообразования и эволюция флюида // Геология рудных месторождений. 2004. Т. 46. № 1. С. 74-87.
- Буслаев Ф.П., Молошаг В.П., Исмагилов М.И. и др.* Зональность рудных тел и парагенетический анализ руд // Медноколчеданные месторождения Урала. Условия формирования. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. С. 105-119.
- Зайков В.В., Масленников В.В.* О придонных сульфидных постройках на колчеданных месторождениях Урала // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 181-184.
- Кривцов А.И., Новгородова М.И., Рябов В.В.* О температурах декрепитации разновозрастных минеральных ассоциаций группы медно-колчеданных месторождений Южного Урала // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов. М.: Мингео СССР, ВНИИСИМС, 1968. С. 184-186.
- Кулешов Ю.В.* Распределение цветных и благородных металлов в сульфидном холме месторождения Таш-Тау (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов – 97. Миасс: ИМин УрО РАН, 1997. С. 167-172.
- Леин А.Ю., Гричук Д.В., Гурвич Е.Г. и др.* Новый тип гидротермальных растворов, обогащенных водородом и метаном в рифтовой зоне Срединно-Атлантического хребта. // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 3. С. 380-383.
- Леин А.Ю., Масленников В.В., Масленникова С.П. и др.* Изотопы серы и углерода в пригидротермальных экосистемах черных курильщиков Уральского палеоокеана // Геохимия. 2004. № 7. С. 770-784.
- Масленников В.В.* Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: ИМин УрО РАН, 1999. 347 с.
- Минеральные ресурсы Учалинского горно-обогатительного комбината / И.Б.Серавкин, П.И.Пирожок, В.Н.Скуратов и др. Уфа: Башк. кн. изд., 1994. 328 с.
- Масленников В.В., Зайков В.В.* Колчеданосные палеогидротермальные поля окраинно-океанических структур Урала (классификация, рудные фации, модель развития). Миасс: ИМин УрО РАН. 1998. 92 с.
- Масленников В.В., Херрингтон Р.Е., Буслаев Ф.П. и др.* Самородный теллур, теллуриды и сульфотеллуриды в сульфидных трубах черного курильщика Яман-Касинского медно-цинково-колчеданного месторождения // Уральский минералогический сборник № 7. Миасс: ИМин УрО РАН, 1997. С. 53-67.
- Масленников В.В., Херрингтон Р.Е., Зайков В.В. и др.* Минералогическая зональность гидротермальных труб и биоминерализация в колчеданных месторождениях Урала // Минералогия Урала. Матлы III регион. совещ. Т. II. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 23-25
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
- Поленков А.И., Баранов Э.Н., Дороговин Б.А.* Гетерогенность околорудных ореолов Узельгинского медноколчеданного месторождения (Ю. Урал) и ее поисковое значение // Методы прикладной геохимии. Тез. докл. II междунар. симп. Ч. I. Иркутск: Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО АН СССР, 1981. С. 101-102.
- Симонов В.А., Бортников Н.С., Лисицын А.П. и др.* Физико-химические условия минералообразования в современной гидротермальной постройке «Венский лес» (задуговой бассейн Манус, Тихий океан) // Металлогения древних и современных океанов-2002. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. С. 61-68.
- Тесалина С.Г., Масленников В.В., Сурин Т.Н.* Александринское медно-цинково-колчеданное месторождение (Восточно-Магнитогорская палеоостровная дуга, Урал). Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. 228 с.
- Цетин А.И., Мозгова Н.Н.* О типоморфных особенностях состава блеклых руд // Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980. С. 106-114.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Хайретдинов И.А., Андриянова Н.А., Павлов А.В. и др. Отчет по III разделу темы «Генетическая геохимия колчеданных месторождений Южного Урала». Уфа, 1976. 232 с. Фонды ИГ БашФАН СССР.

Хайретдинов И.А., Юсупов С.Ш., Уразаев К.А. и др. Отчет по теме «Сопоставительное геолого-геохимическое изучение колчеданных и некоторых других рудных месторождений Урала». Т. 1. Уфа, 1980. 304 с. Фонды ПГО «Уралгеология», ИГ БашФАН СССР.

Herrington R.J., Maslennikov V.V., Spiro B. et al. Ancient vent chimney structures in the Silurian massive sulphides of the Urals // Modern Ocean Floor Processes and the Geological Record. Geol. Soc. Spec. Publ. London, 1998. 148. P. 241-257.

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. U.S. Geol. Survey Bull. 2131. Washington. 1995. 461 p.

Рецензент кандидат геол.-мин. наук В.П. Молошаг