

УДК 549.351.12;548.735.4

ОСОБЕННОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ В МЕДНЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ КРАСНОВ (16°38' С.Ш. СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКОГО ХРЕБТА)

Н.Н. Мозгова

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

Ю.С. Бородаев

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

И.Ф. Габлина

Геологический институт РАН, Москва

Т.В. Степанова

ВНИИОкеангеология, Санкт-Петербург

Г.А. Черкашев

ВНИИОкеангеология, Санкт-Петербург

Т.Ю. Успенская

Институт Океанологии им. П.П.Ширшова, Москва

Медные сульфидные руды реликтового гидротермального поля Краснов (16°38' с.ш. Срединно-Атлантического хребта), возраст формирования которых составляет 5–80 тыс. лет, исследованы с помощью методов минералогии, электронной микроскопии, рентгено-спектрального микроанализа (волнового и энергодисперсионного) и рентгеноструктурного анализа. По минеральному составу выявлено три основных типа парагенезисов.

I тип — гомогенный изокубанит с высокомедистыми сульфидами (борнит и Cu-сульфиды халькозин-дигенитового ряда); не имеет возрастных соотношений с другими типами;

II тип — распавшийся изокубанит и уникальные продукты последующих его преобразований;

III тип — оксидно-сульфатно-сульфидный характеризуется железистой специализацией и подразделяется на два подтипа парагенезисов: а — с доминирующим пиритом и б — с преимущественным развитием Fe-Cu-сульфатов и Fe-оксидов; содержит реликты глубоко преобразованного парагенезиса II типа.

В статье 6 таблиц, 8 рисунков и список литературы из 23 названий.

Общая характеристика гидротермального рудного поля Краснов

Новое гидротермальное рудное поле в районе 16°38' с.ш. Срединно-Атлантического хребта (САХ) открыто в 2004 г. Полярной морской геологоразведочной экспедицией (ПМГРЭ) и ВНИИ Океангеологии в 24 рейсе НИС «Профессор Логачев». В рейсе 2006 года поле было расширено и названо «Краснов» в честь Сергея Гелиевича Краснова (1952–1996) — морского геолога, посвятившего изучению океанского гидротермального рудообразования последние 15 лет своей блестящей научной карьеры. Краткие сведения о геологии, зональности и составе руд поля ранее опубликованы (Бельтнев и др., 2006).

Рудное поле Краснов находится на восточном борту рифтовой долины на глубине 3700–3760 м, приурочено к зоне сочленения

осевого рифтового поднятия со склоном рифтовой долины и контролируется пересечением субмеридионального глубинного краевого разлома с субширотным тектоническим нарушением. Около 60% изученной поверхности дна методом телепрофилирования покрыто осадочным чехлом карбонатных илов (мощность до 160 см). Два сульфидных рудных тела размером 370 x 580 м и 110 x 130 м залегают на выходах коренных базальтов и представлены мелко- и среднеглыбовыми развалами и реликтами сульфидных построек, покрытых осадками и рыжими корками.

Состав сульфидных тел в основном серно-колчеданный, медные и медно-колчеданные руды более редки, а цинково-колчеданные — почти отсутствуют. По текстурно-морфологическим признакам различаются массивные, пористые, прожилково-вкрапленные руды, корки и образования трубного комплекса. Помимо массивных сульфидных руд, в пределах поля выделены рудоносные осадки (содержание

Fe > 10%, Cu + Zn > 0.25%), залегающие в виде полосы шириной 30 – 150 м севернее и северо-восточнее рудного тела № 1. В осадках установлены минералы: пирит, атакамит, арагонит, сфалерит, халькопирит, халькозин, самородная медь, гематит, барит, гидроксиды железа и марганца.

Значительная степень окисленности руд, слабые аномалии в содержании металлов в растворенных и взвешенных фазах в пробах воды, а также отсутствие гидротермальной фауны свидетельствуют о реликтовом характере рудного поля, гидротермальная активность на котором в настоящее время прекращена. Это подтверждается и результатами датировок сульфидных руд: определенный урано-ториевым методом для 16 образцов, возраст руд составляет 5 – 80 тыс. лет (Кузнецов и др., 2007). От известных гидротермальных полей в пределах САХ это поле отличается железистой специализацией, длительностью формирования и наличием осадочного чехла.

Первые минералого-геохимические исследования гидротермальных образований нового поля, как показано в цитируемой работе В.Е. Бельтенева с соавторами (2004), позволили выделить типы руд и определить главные минералы. Задача настоящей работы провести более детальное текстурно-структурное и химическое изучение руд трубного комплекса медной специализации для выявления особенностей преобразований минеральных парагенезисов в этом несколько необычном для данного региона гидротермальном поле.

Материалы и методы исследования

Исследованы образцы медной специализации как наиболее интересные в минералогическом смысле и легко поддающиеся преобразованиям благодаря легкой подвижности меди. Образцы в виде обломков неправильной формы, содержащих медные минералы, часто покрыты черной сажистой массой. Небольшие их фрагменты закреплялись эпоксидной смолой и использовались для изготовления полированных шлифов (без нагрева).

После изучения под рудным микроскопом микроштупы и полированные шлифы исследовались с помощью сканирующих электронных микроскопов, снабженных энергодисперсионными спектрометрами для определения химического состава: микроскопы JEM-100C и CamScan MX 2500S со спектро-

метром Link-10000 (25 кВ, 0.4 нА) в ИГЕМ РАН и CamScan MV2300 со встроенной энергодисперсионной микроаналитической системой INCA Energy 200 в ГИН РАН. В последнем случае математическое обеспечение аналитической системы предусматривает нормирование на 100% суммы элементов, фиксированных в спектре. Ряд анализов проведен на рентгеноспектральном микроанализаторе Camebax SX-50 в МГУ; условия измерения: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 30 нА, стандарты (элемент, линия) – FeS (FeK α , SK α), CuS (CuK α), ZnS (ZnK α). Основной объем анализов выполнен на энергодисперсионных анализаторах, поскольку низкие величины тока позволяли измерять большее количество точек в тонких зернах минералов. Общее количество микроанализов около 500. Рентгеновские характеристики получены на дифрактометре Rigaku D/Max 2200, CuK α в ИГЕМ РАН и камере РКД 57,3 (Fe-излучение, экспозиция 6 часов) в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН.

Минеральный состав медных руд поля Краснов

В изученных образцах установлены обычные для океанских руд САХ сульфиды. Из них изокубанит, халькопирит и пирит относятся к главным; борнит и сульфиды меди к второстепенным; сфалерит и марказит к редким. Примечательно достаточно широкое распространение идаита Cu₃FeS₄, который ранее в подводных рудах указывался в черных курильщиках 21° с.ш. Восточно-Тихоокеанского поднятия (Oudin, 1983), а также присутствие новых фаз системы Cu-Fe-S с условными названиями – фазы X, Y, M, B. Кроме сульфидов особое место занимают Fe-Cu-сульфаты и Fe-оксиды, широко развиты также кварц, опал, барит и самородная сера.

Размер изученных сульфидных зерен достигает 0.3–0.5 мм (в редких случаях до 1 мм), но обычно составляет от 1–2 до 50 мкм. Идентификация минералов базировалась в основном на результатах исследования химического состава микрометодами, в отдельных случаях они подтверждены рентгеновским анализом. Представительные данные приведены в таблицах химического состава (№ 1–6), на диаграмме Cu-Fe(Zn)-S (рис. 1), а также отражены на микрофотографиях полированных шлифов и микроштупов (рис. 2–8).

Наибольшую роль в медных рудах поля

Таблица 1. Химический состав изокубанита (мас.%) (полированные шлифы и микроштуфы)

№ ан.	№ обр.	Cu	Fe	S	Сумма	Формула	Рис.
1**	1271-4	25.56	38.57	35.89	100.02	$Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_{3.0}$	5г
2	1269-6/1	23.42	40.16	35.98	99.56	$Cu_{1.00}Fe_{1.95}S_{3.05}$	
3*	1269-6/1	23.09	42.27	35.29	100.65	$Cu_{0.98}Fe_{2.05}S_{2.97}$	
4*	1269-6/1	22.77	42.45	35.75	100.98	$Cu_{0.96}Fe_{2.04}S_{3.00}$	4г
5*	1269-6/2в	22.92	42.03	35.32	100.27	$Cu_{0.98}Fe_{2.04}S_{2.98}$	
6	1269-6/1	22.67	44.87	34.64	99.18	$Cu_{0.98}Fe_{2.06}S_{2.96}$	4б
7	1269-6/1	21.97	42.07	36.17	100.21	$Cu_{0.93}Fe_{2.03}S_{3.04}$	
8	1269-6/1	21.88	42.01	34.58	98.47	$Cu_{0.95}Fe_{2.07}S_{2.98}$	4б
9	1271-4	21.34	42.57	36.26	100.17	$Cu_{0.91}Fe_{2.05}S_{3.04}$	7б
10*	1271-4	21.29	43.46	36.39	101.14	$Cu_{0.89}Fe_{2.08}S_{3.03}$	8в

Примечание: здесь и далее — *энергодисперсионный микроанализ, без * — рентгеноспектральный; ** микроштуфы.

Коэффициенты в формулах анализов в полированных шлифах даны до второго знака, в микроштуфах — до первого.

Таблица 2. Химический состав (мас.%) халькопирита и фазы X (полированные шлифы и микроштуфы)

№ ан.	№ обр.	Cu	Fe	S	Сумма	Формула	Рис.
Халькопирит							
1*	1269-6/1	36.73	29.51	33.77	100.01	$Cu_{1.07}Fe_{0.96}S_{1.95}$	4а
2*	1269-6/1	35.21	30.69	34.09	99.99	$Cu_{1.02}Fe_{1.02}S_{1.96}$	
3*	1269-6/2в	34.50	31.17	34.33	100.00	$Cu_{1.00}Fe_{1.03}S_{1.97}$	4в
Фаза X							
4	1269-6/2в	33.12	35.58	34.72	103.42	$Cu_{0.93}Fe_{1.14}S_{1.93}$	
5	135-6/1	32.86	29.58	37.40	99.84	$Cu_{0.94}Fe_{0.96}S_{2.11}$	6а
6	1269-6/2в	32.54	35.42	33.64	102.12	$Cu_{0.93}(Fe_{1.15}Zn_{0.02})_{1.17}S_{1.90}$	3д
7	1269-6/2в	32.49	37.14	33.65	103.28	$Cu_{0.92}Fe_{1.19}S_{1.89}$	3д
8	1269-6/2в	31.41	31.76	35.41	98.58	$Cu_{0.91}Fe_{1.05}S_{2.04}$	
9*	1269-6/2в	31.20	32.64	34.66	98.50	$Cu_{0.91}Fe_{1.06}S_{2.01}$	
10*	1269-6/2в	30.98	34.18	34.37	99.53	$Cu_{0.90}Fe_{1.12}S_{1.98}$	
11	1269-6/2в	30.72	35.50	34.57	100.79	$Cu_{0.88}Fe_{1.16}S_{1.96}$	
12	135-6/1	32.41	33.10	33.96	99.99	$Cu_{0.94}(Fe_{1.09}Zn_{0.02})_{1.11}S_{1.95}$	6а
13**	1269-6/1	29.21	32.14	38.65	100.00	$Cu_{0.8}Fe_{1.0}S_{2.2}$	

Примечание: в том числе Zn (мас.%): ан.6 — 0.62 и ан. 12 — 0.47

Краснов играет изокубанит, кубический аналог ромбического кубанита. Очевидно требуется дать некоторые пояснения относительно этого минерала. Как минеральный вид он был утверждён в океанских рудах (Caye *et al.*, 1988), а ранее в континентальных и океанских рудах неоднократно описывался под разными названиями: халькопирротин (Рамдор, 1962; Oudin, 1983), кубический кубанит (Генкин и др., 1966), высокий кубанит (Воган, Крейг, 1981; Лебедев и др., 1988). Несмотря на приводимую в справочниках стехиометрическую формулу $CuFe_2S_3$, изокубанит относится к типичным минералам переменного состава и обычно рассматривается как природный аналог высокотемпературного «промежуточного твердого раствора» («in-

termediate solid solution» или фаза iss) в центральной части системы Cu-Fe-S. В океанских рудах структуры распада этого твердого раствора отмечаются гораздо чаще гомогенных кристаллов.

Не является исключением в этом отношении и изокубанит из поля Краснов, где он встречается в виде гомогенных зерен и кристаллов, но обычно играет роль матрицы в структурах распада более высокотемпературного изокубанитового твердого раствора. Матрица включает закономерные (чаще всего решетчатые) срастания лейст халькопирита или близких к нему фаз и часто окаймляется халькопиритовыми диффузионными оторочками. Как будет показано ниже, в поле Краснов эти структуры обладают уникальны-

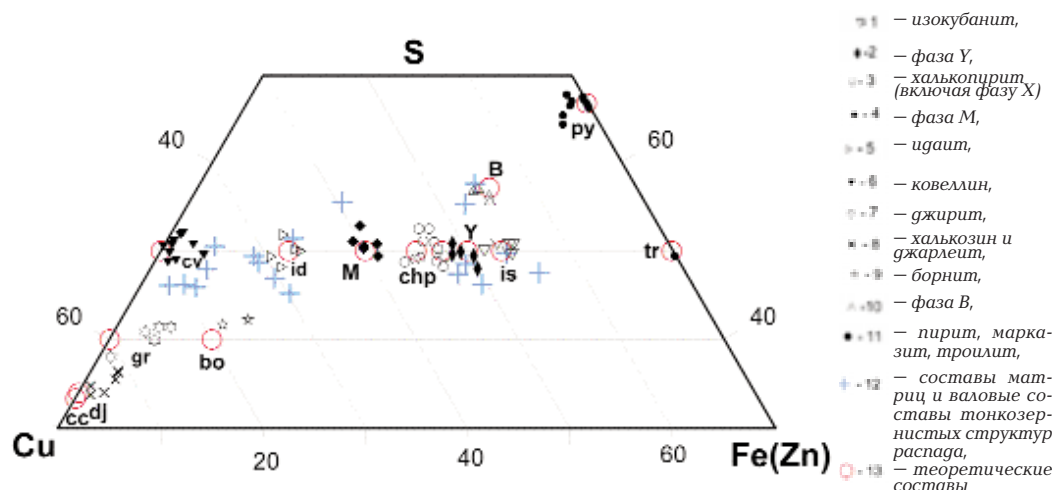


Рис. 1. Распределение составов изученных минералов на диаграмме Cu-(Fe+Zn)-S. (использована выборка представительных и усредненных анализов; см. таблицы 1–5).
Принятые в работе символы минералов: Is – изокубанит, Chp – халькопирит, Id – идаит, Bo – борнит, Cv – ковеллин, Cc – халькозин, Gr – джирит, Dj – джарлеит, Py – пирит, Mc – марказит, Tr – троилит; X, Y, M, B – обозначения соответствующих новых фаз.

Таблица 3. Химический состав идаита и новых фаз Y, M и B (мас.%) (полированные шлифы и микроштупы)

№ ан.	№ обр.	Cu	Fe	S	Сумма	Формула	Рис.
Идаит $Cu_3Fe_4S_7$, пересчет на 8 атомов							
1**	135-1b	53.18	13.23	33.59	100.00	$(Cu_{3,1}Fe_{0,9})_{4,0}S_{4,0}$	
2*	1269-6/1	52.35	15.06	32.57	99.08	$(Cu_{3,1}Fe_{1,0})_{4,1}S_{3,9}$	4б
3**	187-1/2	48.60	17.33	34.07	100.00	$(Cu_{2,9}Fe_{1,1})_{4,0}S_{4,0}$	
4*	1269-6/1	49.97	15.52	34.53	100.02	$(Cu_{2,94}Fe_{1,04})_{3,98}S_{4,02}$	
фаза Y $Cu_2Fe_3S_5$, пересчет на 10 атомов							
1**	1269-6/1	30.63	35.72	35.44	101.79	$Cu_{2,1}Fe_{2,8}S_{5,1}$	
2	1269-6/1	30.40	34.04	35.54	99.98	$Cu_{2,18}Fe_{2,77}S_{5,05}$	
3**	1269-4/2	29.95	35.16	36.50	101.61	$Cu_{2,1}Fe_{2,8}S_{5,1}$	
4*	1269-6/2в	28.66	35.65	34.82	99.13	$Cu_{2,07}Fe_{2,94}S_{4,99}$	4в
5	1289-6/2в	28.25	39.92	33.64	101.79	$Cu_{2,10}Fe_{2,82}S_{5,08}$	
6	135-6/1	28.81	36.09	33.82	100.00	$Cu_{2,08}(Fe_{2,97}Zn_{0,08})_{3,05}S_{4,85}$	
7	1269-6/2в	27.39	37.86	34.77	100.02	$Cu_{1,96}Fe_{3,09}S_{4,95}$	
8	135-6/1	30.45	36.10	32.79	100.01	$Cu_{2,21}(Fe_{3,00}Zn_{0,05})_{3,05}S_{4,74}$	6а
9	1269-6/2в	30.68	37.93	34.28	103.65	$Cu_{2,15}(Fe_{3,03}Zn_{0,05})_{3,06}S_{4,77}$	
фаза M (Me_2S_3, $Cu_3Fe_2S_3$), пересчет на 10 атомов							
1*	135-6/2а	42.27	22.16	35.56	99.99	$(Cu_{3,06}Fe_{1,83})_{4,89}S_{5,11}$	
2*	135-1/2в	40.61	22.16	37.22	99.99	$(Cu_{2,91}Fe_{1,81})_{4,72}S_{5,28}$	
3*	1269-6/1	40.31	26.28	34.62	101.21	$(Cu_{2,90}Fe_{2,16})_{5,06}S_{4,94}$	4г
4*	1269-6/1	41.26	23.81	34.91	99.98	$(Cu_{3,00}Fe_{1,97})_{4,97}S_{5,03}$	4г
5*	1269-6/1	41.14	23.76	35.12	100.02	$(Cu_{2,99}Fe_{1,96})_{4,95}S_{5,05}$	4г
фаза B (Me_3S_4, $CuFe_2S_4$), пересчет на 7 атомов							
1*	135-6/1	22.54	33.78	40.69	97.01	$Cu_{1,11}Fe_{1,90}S_{3,99}$	6в
2*	135-6/1	22.16	34.82	41.57	98.55	$Cu_{1,08}Fe_{1,92}S_{4,00}$	6в
3*	135-6/1	22.08	33.75	41.43	97.26	$Cu_{1,08}Fe_{1,89}S_{4,03}$	
4*	135-6/1	21.15	31.17	39.87	98.45	$Cu_{1,04}(Fe_{1,75}Zn_{0,30})_{2,05}S_{3,91}$	6б
5*	135-6/1	20.95	30.90	40.51	98.61	$Cu_{1,03}(Fe_{1,73}Zn_{0,30})_{2,05}S_{3,94}$	6б

Примечание: в том числе Zn (мас.%): (фаза Y) ан. 6 – 1.28, ан. 8 – 0.56, ан. 9 – 0.76; (фаза B) ан. 4 – 6.26, ан. 5 – 6.25; в идаите ан. 1 и 3 выполнены на сканирующем электронном микроскопе CamScan MV2300.

Таблица 4. Химический состав (мас.%) высокомедистых Cu-сульфидов и борнита (полированные шлифы, образец 135-1b)

№ ан.	Cu	Fe	S	Сумма	Формула	Рис.	Минерал
1*	78.68	1.26	20.06	100.00	$(\text{Cu}_{1.98}\text{Fe}_{0.04})_{2.02}\text{S}$	2а	Халькозин
2*	77.44	1.38	20.54	99.36	$(\text{Cu}_{1.90}\text{Fe}_{0.04})_{1.94}\text{S}$		Джарлеит
3*	76.66	2.60	20.74	100,00	$(\text{Cu}_{1.86}\text{Fe}_{0.07})_{1.93}\text{S}$		Джарлеит
4*	74.71	2.81	22.48	100.00	$(\text{Cu}_{1.68}\text{Fe}_{0.07})_{1.75}\text{S}$		Дигенит
5*	74.54.	2.92	22.37	99.83	$(\text{Cu}_{1.68}\text{Fe}_{0.06})_{1.76}\text{S}$		Дигенит
6*	74.82	3.26	21.92	100,00	$(\text{Cu}_{1.72}\text{Fe}_{0.06})_{1.80}\text{S}$		Дигенит
7*	75.82	2.60	21.58	100,00	$(\text{Cu}_{1.77}\text{Fe}_{0.07})_{1.84}\text{S}$		Роксбиит
8*	61.57	11.50	26.94	100.01	$\text{Cu}_{4.81}\text{Fe}_{1.02}\text{S}_{4.17}$	2б	Борнит
9*	58.19	14.00	27.34	99.53	$\text{Cu}_{4.54}\text{Fe}_{1.24}\text{S}_{4.22}$	2а	Борнит

Примечание: все анализы (кроме ан. 2, 7, 8) выполнены на сканирующем электронном микроскопе CamScan MV2300

Таблица 5. Химический состав (мас.%) ковеллина (Me/S≈1) и джирита (ряд маломедистых сульфидов меди) (полированные шлифы и микроштупы)

№ ан.	№ обр.	Cu	Fe	S	Сумма	Формула	Рис.
Джирит							
1*	135-1b	75.11	1.19	23.70	100.00	$(\text{Cu}_{1.6}\text{Fe}_{0.03})_{1.63}\text{S}$	
2*	135-1b	70.64	3.37	25.99	100.00	$(\text{Cu}_{1.37}\text{Fe}_{0.07})_{1.44}\text{S}$	
3*	135-1b	69.82	4.90	25.28	100.00	$(\text{Cu}_{1.39}\text{Fe}_{0.11})_{1.5}\text{S}$	
Cu-сульфид ковеллинового ряда							
4*	135-1b	68.95	4.61	26.44	100.00	$(\text{Cu}_{1.32}\text{Fe}_{0.10})_{1.42}\text{S}$	
5*	135-1b	67.63	5.90	26.47	100.00	$(\text{Cu}_{1.29}\text{Fe}_{0.13})_{1.42}\text{S}$	
Ковеллин							
6*	1271-4/3	67.60	0.31	33.39	101.30	$\text{Cu}_{1.02}\text{S}$	7а
7*	135-6/2а	64.61	0.85	34.54	100.00	$(\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_{0.01})_{0.95}\text{S}$	
8**	1269-4/2	64.08	1.64	32.16	97.88	CuS	
9*	135-6/2а	63.19	1.38	35.43	100.00	$(\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.02})_{0.92}\text{S}$	
10**	135-1b	61.42	5.23	33.35	100.00	$(\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_{1.0}\text{S}$	

Примечание: ан. 1 – 5, 7, 9, 10 выполнены на сканирующем электронном микроскопе CamScan MV2300

ми признаками последующих интенсивных преобразований. По данным анализов (табл. 1), состав изокубанита в изученных образцах колеблется в пределах (мас.%): Cu 21.29-25.56, Fe 38.57-44.87, S 34.58-36.39, что близко к интервалам содержаний, указываемым в сводке по океанскому изокубаниту (Мозгова и др., 1995).

На основе приведенных в таблицах и на рисунках данных кратко охарактеризуем и остальные сульфиды в наших образцах.

Халькопирит наряду с лейстами и оторочками в структурах распада реже встречается в виде зерен и гомогенных кристаллов. Состав его (табл. 2) варьирует (мас.%): Cu 29.21-36.73, Fe 29.51-35.58, S 33.64-38.65. Эти анализы включают как данные, близкие к стехиометрической формуле халькопирита, так и составы железистой разновидности

минерала, ранее названной нами фазой X (Мозгова и др., 2005). Отклонение от стехиометрии в ней отражается приближенной формулой $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$, где чаще всего $x \approx 0.1$. В единичных случаях отмечена примесь Zn в десятых долях процента.

Идаит, редко отмечавшийся в океанских рудах, здесь наблюдается в разнообразных формах выделений. Это матрицы, измененные участки лейст, колломорфные зонки и даже идиоморфные кристаллы. Содержание компонентов в нем (табл. 3) меняется (мас.%): Cu 48.60 – 53.18, Fe 13.23 – 17.33, S 32.59 – 34.53.

Близкая к изокубаниту фаза Y $\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{S}_5$, открытая в океанских рудах сначала в виде ламелл в изокубанитовых структурах распада (Mozgova *et al.*, 2002), а затем в гомогенных выделениях в Рейнбоу (Бородаев и др., 2004), отличается от изокубанита бóльшим

отношением Cu/Fe. Ранее такое стехиометрическое соединение отмечалось в метеоритах (Rambaldi *et al.*, 1986). В поле Краснов эта фаза представлена мелкими зернами среди слабо и сильно измененных продуктов распада изокубанита, а также впервые в виде идиоморфных кристаллов. Микроанализ по площади (15 x 15 мкм) некоторых зерен со структурой распада показали валовый состав фазы Y. Это позволяет считать, что фаза Y, как и изокубанит, подвержена процессу распада при изменении условий. Химический состав данной фазы (табл. 3) колеблется в пределах (мас.%): Cu 27.39 – 30.68, Fe 34.04 – 39.92, S 32.79 – 36.50. Присутствуют примесь Zn от 0.56 до 1.28 мас.%.

Впервые обнаружена фаза M $Cu_3Fe_2S_5$, по составу промежуточная между халькопиритом и идаитом (рис. 1). Чаще всего она возникает при изменении халькопиритовых лейст (в результате искажается их форма), но иногда присутствует и в пределах измененной матрицы. Вариации состава (мас.%): Cu 41.14 – 42.27, Fe 22.16 – 26.28, S 34.62 – 37.22 (табл. 3).

Последняя из обнаруженных фаз – новая фаза B, более железистая и сернистая по сравнению с изокубанитом, встречается в виде зональных и зонально-коллоидных зон в преобразованных изокубанитовых структурах распада. Химический состав фазы колеблется в незначительных пределах (мас.%): Cu 20.95 – 22.54, Fe 30.90 – 34.82, S 39.87 – 41.57 (табл. 3). Достаточно часто отмечается заметная примесь Zn – до 6.26 мас.%, возможно здесь сказывается близость выделений сфалерита.

Борнит и высокомедистые сульфиды халькозин-дигенитового ряда часто образуют тонкие двухфазные или полиминеральные смеси (табл. 4). Маломедистые сульфиды представлены джирит-ковеллиновым рядом (табл. 5). Как будет показано ниже, они различаются не только по составу, но и по типу ассоциаций. Диагностика сульфидов меди в некоторых случаях условна, поскольку рентгеновских данных, необходимых для идентификации нестехиометрических сульфидов меди, из-за мелких размеров зерен и их тонких сростаний не всегда удавалось получить.

Следует отметить, что состав всех проанализированных сульфидов системы Cu-Fe-S, находящихся в матрице структур распада, наиболее существенно отклоняется от идеальных формул соответствующих минералов и фаз, что очевидно обусловлено чрезвычайно тонкими механическими примесями. На диаграмме составов (рис. 1) эти данные обозначены единым знаком – синим крестом.

Изученные сульфиды железа включают пирит, марказит и троилит. Для пирита характерны разнообразие формы выделения: скелетные псевдоморфозы по исчезнувшему кристаллам пирротина, одиночные идиоморфные кристаллы, неправильные зерна и ветвистые агрегаты, оторочки вокруг зерен со структурой распада. Марказит в подчиненных количествах участвует в псевдоморфозах по пирротину, образует неправильные зерна, а также тонкие оторочки вокруг ветвистого пирита. В дисульфидах железа часто отмечается примесь меди (0.03 – 4.76 мас.%), но их состав обычно остается близким к стехиометрическому. Троилит встречается только в одном аншлифе в виде мелких включений в гётите. Состав его близок к теоретическому (мас.%): Fe 64.04, S 35.96; формула $Fe_{1.01}S_{0.99}$.

Сфалерит наблюдался в виде идиоморфных зерен и оторочек вокруг выделений со структурой распада изокубанитового твердого раствора. Содержание железа в нем меняется от 13.22 до 16.08 мас.%, составляя в среднем 14.84 мас.%.

Сульфидные парагенезисы

Проведенное исследование позволило выделить три типа минеральных парагенезисов:

- **I тип** – гомогенный изокубанит с борнитом и высокомедистыми Cu-сульфидами халькозин-дигенитового ряда. Возрастные соотношения с другими типами не выявлены.
- **II тип** – распавшийся изокубанит с продуктами его разнообразных уникальных преобразований.;
- **III тип** – оксидно-сульфатно-сульфидный, который в отличие от двух первых медистых ассоциаций характеризуется железистой специализацией и подразделяется на два подтипа парагенезисов: а – с доминирующим пиритом и б – с преимущественным развитием Fe-Cu-сульфатов и Fe-оксидов; с реликтами глубоко преобразованного парагенезиса II типа.

I тип парагенезисов, включающий гомогенный изокубанит, борнит и высокомедистые сульфиды, в исследованных образцах распространен незначительно. Здесь борнит, халькозин и нестехиометрические Cu-сульфиды халькозин-дигенитового ряда метасоматически развиваются в изокубаните по сети разноориентированных трещин и образуют ветвистые тонкие прожилки и гнезда на пересечениях последних. По соотношению

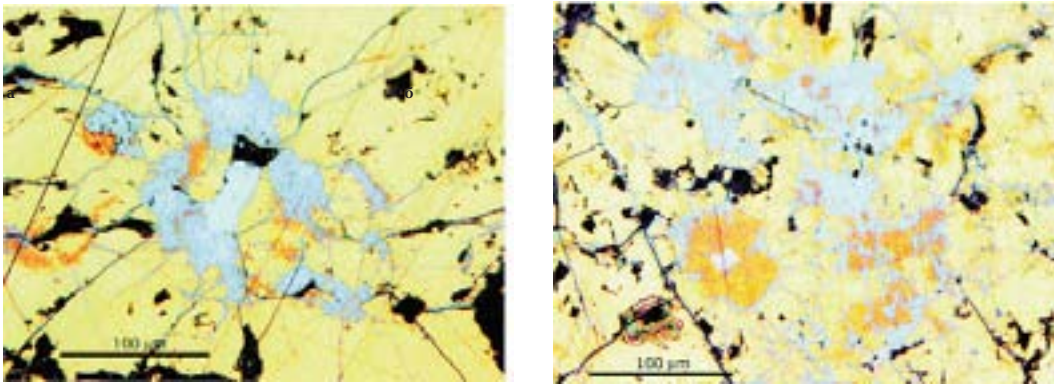


Рис. 2. I тип сульфидных ассоциаций, представленный борнитом и высокомедистыми Cu-сульфидами. Полированные шлифы в отраженном свете. Образец 135-1b.

а – Тонкие метасоматические прожилки и гнезда борнита (оранжевое), халькозина (голубовато-серое) и смеси высокомедистых сульфидов халькозин-дигенистового ряда (голубое, гетерогенное) в гомогенном изокубаните; халькозин (ан. 1 в табл. 4) находится в центральных частях гнезд и прожилков в окружении менее медистых сульфидов, на контакте которых с изокубанитом появляется борнит (ан. 10 в табл. 4).

б – Та же ассоциация в соседнем участке, где в нижней левой части снимка ядро халькозина (ан. 1 в табл. 5) в округлом гнезде окружено борнитом (ан. 9 в табл. 4), который в свою очередь окружается сульфидами меди (ан. 7 в табл. 4). В других местах прожилки сульфидов меди секут борнит и содержат его реликты;

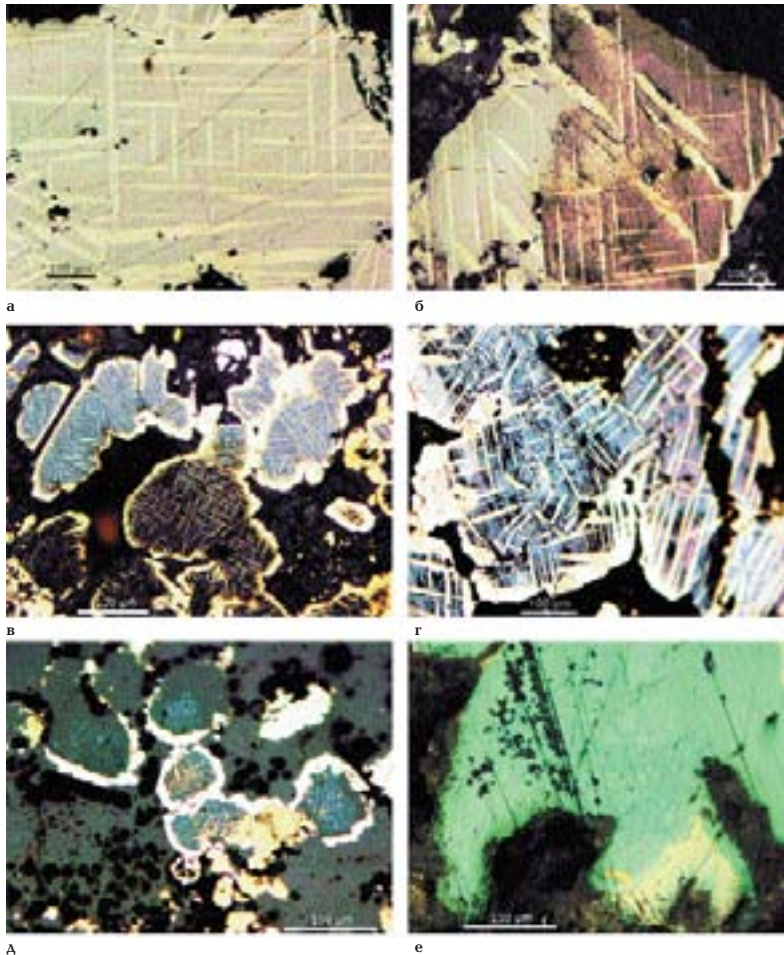


Рис. 3. II тип сульфидных парагенезисов, представленный распавшимся изокубанитом с разной окраской матрицы. Полированные шлифы в отраженном свете.

а – Структура распада с неизменной матрицей светло-бежевого цвета и решеткой лейст халькопирита. Образец 135-6/2;

б – Зерно с неизменной светло-бежевой матрицей и измененной коричневой. Образец 135-6/2;

в – Агрегат зерен с голубовато-серыми и черными матрицами, с лейстами и оторочками халькопирита. Образец 1269-6/2в;

г – Агрегат зерен с синей и розовой матрицами с лейстами и оторочками халькопирита. Образец 135-6/2;

д – Оливковая матрица в структуре распада с каймами пирита (белые) и железистого халькопирита (светло-желтые) (табл. 2: кайма – ан. 6, лейсты – ан.7). Образец 1269-6/2в;

е – Тонко-чешуйчатые агрегаты ковеллина (синее) по маломедистым сульфидам меди (зеленовато-серое), метасоматически замесившим структуру изокубанитового распада; внизу снимка – светлый реликт незамещенной структуры. Образец 135-6/1.

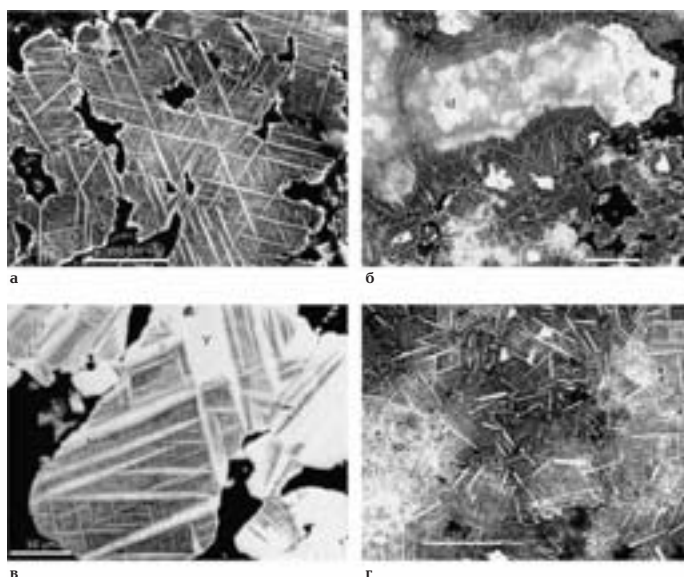


Рис. 4. Решетчатые структуры в измененных матрицах распавшегося изокубанита и новообразования сульфидов в них. Полированные шлифы в отраженных электронах.

а — Черная ковеллин-содержащая матрица с двумя системами лейст и каймами халькоприта (ан. 1 в табл. 2) вокруг пор. Образец 1269-6/1;

б — Удлиненное гетерогенное зерно с серовато-белыми размытыми пятнами новообразований идаита (id) и близких к нему фаз (ан. 2 в табл. 3) на фоне решетчатой структуры распада с черной матрицей; справа в светлой «голове» зерна — новообразование однородного изокубанита (is) (ан. 6 в табл. 1). Образец 1269-6/1;

в — Крупные со следами изменения лейсты халькоприта (ан. 3 в табл. 2) наложены на сетку мелких лейст в темной матрице. Местами между лейстами, частично их захватывая, по матрице развивается фаза Y (ан. 4 в табл. 3). Образец 1269-6/2в;

г — Разноориентированные крупные лейсты фазы M, отклоняющиеся от

прямоугольной формы (ан. 3 — 5 в табл. 3), наложены на тонкую структуру распада с черной матрицей; мелкие белые зерна между крупными лейстами — новообразования однородного изокубанита (ан. 4 в табл. 1). Образец 1269-6/1;

Ме/S среди Cu-сульфидов определены халькозин и нестехиометрические джарлеит, дигенит и роксбиит. Подтверждены рентгенометрическими анализами только халькозин и джарлеит.

Как видно на рисунке 2а, соотношения борнита и сульфидов меди не всегда однозначны. С одной стороны, борнит (ан. 8 в табл. 4) окружает прожилки и гнезда Cu-сульфидов, непосредственно контактируя с изокубанитом; при этом борнит в свою очередь замещается гетерогенной смесью сульфидов меди, развивающейся от прожилков. Следует подчеркнуть, что халькозин (ан. 1 в табл. 4), самый высокомедистый из них, обычно находится в центральных частях и прожилков, и гнезд. С другой стороны, в некоторых гнездах борнит чередуется с Cu-сульфидами, участвуя в зональных структурах. Так, на рисунке 2б зерно халькозина окружается борнитом (ан. 8 в табл. 4), который окаймляется зоной медистых сульфидов (ан. 7 в табл. 4). Нередко прожилки сульфидов меди секут борнит и содержат его реликты.

II тип парагенезисов, представленный структурами распада высокотемпературного изокубанитового твердого раствора и продуктами их трансформаций, доминирует в исследованных образцах, и обладает рядом характерных особенностей.

Прежде всего, соотношения лейст в матрицах нередко указывают на сложность процесса этого распада. Так, помимо простых решеток, состоящих из одной генерации лейст,

часто наблюдается наложение двух и более разноориентированных систем решеток, лейсты которых различаются формой и размерами (рис. 3а, 4а). Это, очевидно, свидетельствует о неоднократном распаде и изменчивой динамике данного процесса.

Уникальная особенность изокубанитовых структур распада в поле Краснов заключается в разнообразных признаках последующих интенсивных преобразований. Наиболее наглядный из них — изменение окраски матрицы. В «свежих» структурах, не претерпевших трансформаций, матрица в отраженном свете светло-бежевая (рис. 3а). Однако, чаще вследствие метасоматического замещения более поздними минералами цвет матриц становится коричневым, серым, синим, оливковым вплоть до черной (рис. 3б — е). Нередко окраска меняется в пределах одного зерна (рис. 3б), причем сами лейсты сохраняются без изменения.

Результаты исследования химического состава замещенных матриц (табл. 1 — 5, рис. 1) показывают, что их разная окраска в общем обязана участвующим в замещении минералам и фазам: серовато-коричневые матрицы по составу близки к фазе Y, светло-коричневые — к фазе B, темно-коричневые отвечают фазе M, еще более темно-коричневые — идаиту, синие — маломедистым сульфидам ковелинового ряда, в темно-серых определены сульфаты, в черных — смеси с участием ковеллина. О примесях сульфатов нередко говорят повы-

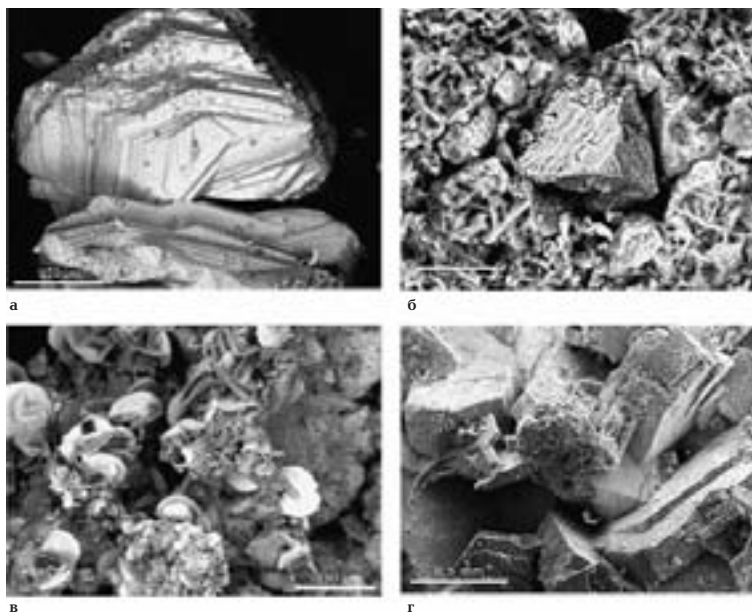


Рис. 5. Кристаллы новообразованных сульфидов среди вторичных продуктов. Микроштупфы в отраженных электронах. а — Сrostки пластинчатых кристаллов изокубанита (ан. 1 в табл. 1) с редкой мелкой присыпкой пирита и медных сульфидов на гранях. Образец 1271-4; б — Кристалл фазы Y среди продуктов распада изокубанитового твердого раствора. Образец 1269-6/1; в — Кристаллы ковеллина (белое, ан. 8 в табл. 4), частично с коркой сульфата меди и железа среди вторичных продуктов. Образец 1269-4/2*; г — Кристаллы марказита с присыпками сульфидов меди (возможно, псевдоморфоза по пирротину). Образец № 187-1/2

шенные против формульных значений содержания серы.

При дальнейших преобразованиях на фоне избирательно замещенных матриц появляются гомогенные новообразования. В этой роли выступают практически все Cu-Fe- и Cu-сульфиды, а также их смеси, дополненные сульфатами и оксидами тех же металлов (изучить эти смеси, к сожалению, не удалось).

По форме и характеру среди новообразований устанавлены:

1. Тонкие белесые (в отраженном свете голубоватые) пятна со спорадическими светлыми сгущениями, которые распространяются по измененной темной матрице, захватывая и лейсты. Так, в пределах удлиненного зерна (рис. 4б) среди структуры распада с черной ковеллин-содержащей матрицей состав таких пятен и сгущений близок к идаиту (ан. 2 в табл. 3). В то же время в матрице, вмещающей это зерно, отмечаются более плотные новообразования гомогенного изокубанита (ан. 6 и 8 в табл. 1). Черная матрица и лейсты первичной структуры распада просвечивают сквозь белесые пятна, тогда как в плотных изокубанитовых зернах они не видны.

2. Гомогенные светлые зерна, развивающиеся по измененной матрице между лейстами, частично их захватывая или «растекаясь» вдоль контакта. В качестве примера укажем новообразования фазы Y (рис. 4в, ан. 4 в табл. 3), которые замещают участки темной матрицы между крупными лейстами халькопирита (ан. 3 в табл. 2). Последние в свою очередь на-

ложены на сетку мелких лейст и также несут следы изменений.

3. Мелкие новообразования в лейстах халькопирита, изменяющие их состав и искажающие форму. Такие измененные лейсты по составу отвечают фазе M (рис. 4г, ан. 3—5 в табл. 3) и сопровождают появление белесых пятен, указанных выше в пункте 1.

4. Хорошо оформленные кристаллы сульфидов среди крайне измененных продуктов распада изокубанита на поверхности микроштупфов (рис. 5а—г). В одних случаях они представлены агрегатами гомогенного изокубанита с мелкими присыпками сульфидов меди и пирита, в других — разными сульфидами, участвующими в преобразовании продуктов распада. Присутствие кристаллов гомогенного изокубанита среди измененных продуктов распада высокотемпературных генераций этого минерала служит особенно наглядным доказательством новообразования данных кристаллов.

Дальнейшая трансформация расплавленного изокубанита приводит к преобразованию характера решетчатой структуры. Наложение системы округлых вкрапленников халькопирита (ан. 5 в табл. 2) на очень тонко-решетчатую структуру распада с валовым составом, близким фазе Y (ан. 8 в табл. 3), превращает ее почти во вкрапленную структуру (рис. 6а). Мелкие зерна с практически неразличимой решеткой иногда преобразуются в колломорфные и зональные структуры (рис. 6б, в). Именно в таких структурах отмечена новая фаза B, которая слагает тонкие

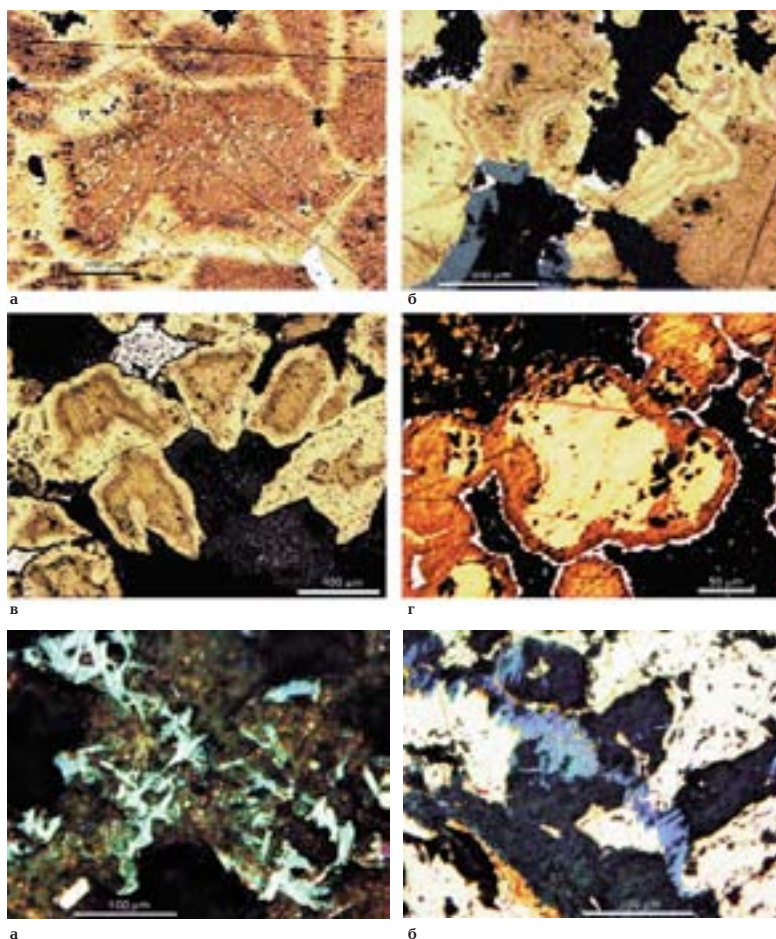


Рис. 6. Преобразования структур распада изокубанита. Образец 135-6/1. Полированные шлифы в отраженном свете. а — Ориентированные округлые вкрапленники халькопирита (ан. 5 в табл. 2), наложенные на очень тонкую светло-коричневую структуру распада фазы У (ан. 8 в табл. 3) с халькопиритовой каймой; б — Колломорфный агрегат, развивающийся по изокубанитовой структуре распада со светлыми зонками новой фазы В (ан. 4 и 5 в табл. 3); в левом нижнем углу внешняя темно-серая полоса — сфалерит; черное — пустоты; в — Зональная структура, образованная при изменении изокубанита: тонко-неоднородные сульфидно-сульфатные ядра с темными оторочками с доминирующим сульфатом окружены светлыми зонами новой фазы В (ан. 1 и 2 в табл. 3); рельефное белое зерно в верхней части снимка — пирит; г — Светлое зерно изокубанита с темной неоднородной сульфидно-сульфатной каймой и внешней оторочкой пирита (белое).

Рис. 7. Характер выделения позднего ковеллина. Полированные шлифы в отраженном свете. а — Сrostки листоватых кристаллов ковеллина с четко проявленным двуотражением (от синего до голубовато-серого) (ан. 6 в табл. 5) в мелкозернистой сульфидно-оксидной массе; белое зерно в левом нижнем углу — пирит. Образец 1271-4/3; б — Прожилок синих листоватых кристаллов ковеллина в изокубаните (ан. 9 в табл. 1). Местами кристаллы ковеллина оконтурены тонкой оторочкой новообразованного халькопирита. Образец 1271-4.

зонки (ан. 4 и 5 в табл. 3) в колломорфных участках и периферийную зону (ан. 1 и 2 в табл. 3) в зерне зонального строения. В новообразованных зональных структурах наблюдаются также гетерогенные сульфатные обособления. Их локализация в этих структурах может быть различной. Так, на рисунке бв обогащенная сульфатом тонкая темная зона отделяет центральное сульфатно-сульфидное ядро от светлой внешней полосы фазы В, а на рисунке бг сульфаты образуют широкую зону по периферии зерна изокубанита, оконтуриваясь внешней тонкой каймой пирита. В некоторых случаях первичная структура изокубанитового твердого раствора полностью исчезает при сплошном метасоматическом замещении и лейст, и матрицы кристалличес-

ки-зернистыми маломедистыми Cu-сульфидами с тонкочешуйчатыми агрегатами раннего ковеллина (см. рис. 3е). Поздний крупнопластинчатый ковеллин ассоциируется с сульфатно-оксидными массами (рис. 7а) и сочетается с гомогенным изокубанитом (рис. 7б).

Следует подчеркнуть, что широко распространенный в поле Краснов тип минеральных ассоциаций, представленный продуктами распада изокубанита с последующим интенсивным их изменением, встречен впервые.

III тип парагенезисов — оксидно-сульфатно-сульфидный существенно отличается от двух предыдущих железистой специализацией и подразделяется на два подтипа парагенезисов: а — с доминирующим пиритом и

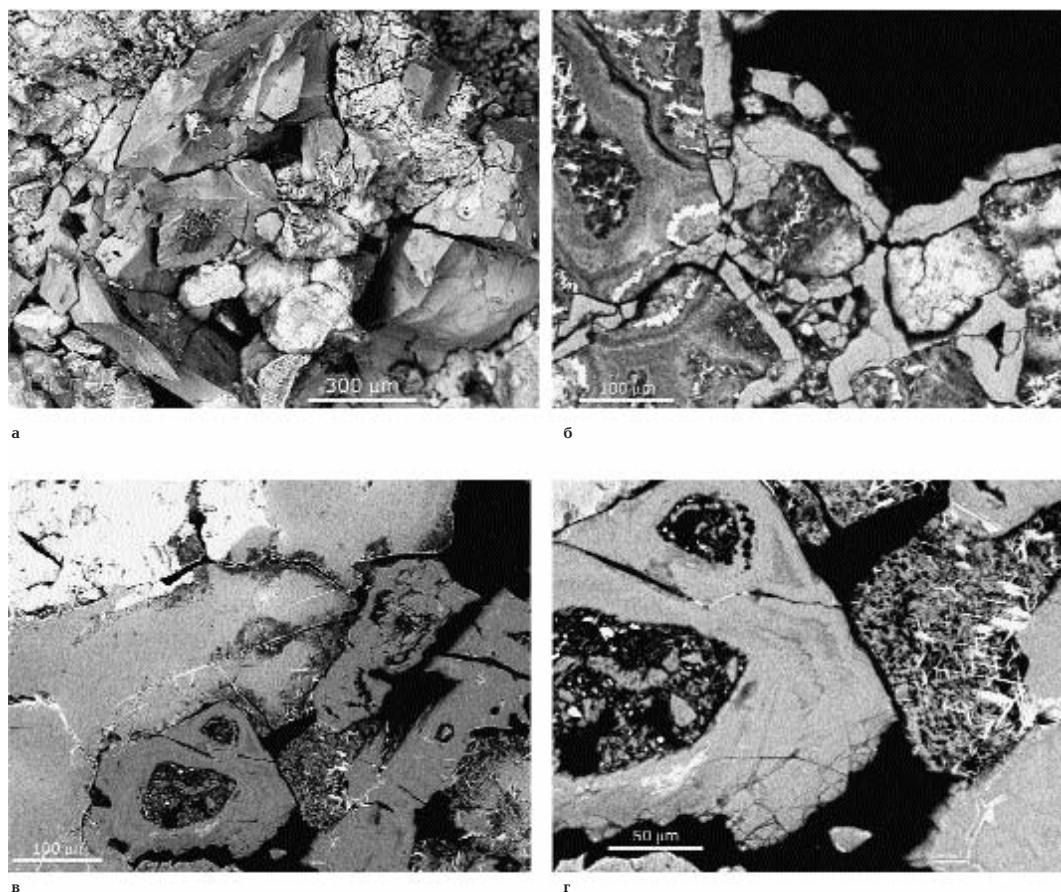


Рис. 8. III тип парагенезисов – оксидно-сульфатно-сульфидный.

а – микроштурф в отраженных электронах, образец № 187-1/2; б-г – полированные шифы в отраженном свете. Образец № 1271-4.

а – Дезинтегрированный участок руды на поверхности микроштурфа, представленный реликтовыми зернами со следами интенсивно измененной решетчатой структуры распада в окружении более крупных обломков пирита; б – Брекчиевидная текстура с широкими каймами медистого пирита вокруг интенсивно измененных гетерогенных рудных фрагментов; наиболее светлая и крупнозернистая зона в колломорфном участке фрагмента – фаза, близкая к идаиту; остальные белые зерна – ближе не определенные Cu-Fe-сульфиды, обогащенные серой (возможно, за счет окружающих сульфатов);

в – Ассоциация гётита (рельефные, изометричные темно-серые зерна скрыто-зонального строения) с Cu-Fe-сульфатом (светло-серый агрегат в центре), контактирующим с гомогенным изокубанитом (белый, в левом верхнем углу снимка, ан. 10 в табл. 1); тонкие прожилкообразные выделения в сульфатах и гётите – сингенетичные сульфиды; между зернами гётита интенсивно измененный фрагмент ассоциации II типа; в изометричном зерне гётита две округлых полости с микробрекчией растворения (содержит зерна гётита и единичных сульфидов);

г – Деталь того же снимка. В изометричном зерне гётита светлые прожилкообразные выделения, согласные с зональностью гётита, – троилит; остальные сульфиды ближе не определены; интенсивно измененный фрагмент обнаруживает решетчатое строение, где часть лейст превращена в идаитоподобную фазу

б – с преимущественным развитием Cu-Fe-сульфатов и Fe-оксидов. Относительно II типа он является более поздним, так как содержит лишь реликты зерен с максимально измененными решетчатыми структурами.

Пример парагенезиса с доминирующим поздним пиритом (подтип а) показан на рисунке 8а, б, где он наблюдается в максимально дезинтегрированных и брекчиевидных

участках руд, включающих остатки наиболее преобразованных первичных структур распада изокубанитовых твердых растворов. Эти структуры в реликтовых фрагментах нередко трансформированы в колломорфно-зональные (рис. 8б), где отдельные тонкие зонки сложены новообразованными Cu-Fe-сульфидами, по составу близкими к идаиту. Можно полагать, что эти сульфидные

новообразования близкоодновременны с окружающим пиритом.

На рисунке 8в, г приведен пример оксидно-сульфатного парагенезиса с количественно подчиненными сингенетичными сульфидами (подтип б). Доминирующие минералы здесь представлены гётитом и сульфатом, структурно близким к натроярозиту. Гётит (α -FeOOH) образует серые рельефные зерна тонкозонального строения с густокрасными внутренними рефlekсами. Диагностика подтверждена химическим составом (мас.%): Fe 52.99, Cu 4.85, O 36.73, S 1.98, Cl 0.96, сумма 97.31 и рентгеновскими данными — наиболее интенсивные линии дебаеграммы (Å): 4.195(9), 2.715 (10), 2.434 (9), 2.217 (7), 2.718 (4).

Зерна сульфата по сравнению с гётитом более светлые и менее рельефные. На близость к натроярозиту указывает сходство дебаеграммы, полученной из материала, экстрагированного из проанализированного зерна (табл. 6). Однако по данным микроанализа сульфат содержит (мас.%): Fe 39.60, Cu 19.86, O 30.98, S 10.43, Cl 0.85, сумма 101.87, где вместо натрия присутствует медь, а атомное отношение Fe/S превышает ярозитовое (2 против 1.5) (из теоретической формулы $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ состав натроярозита (мас.%): Fe 34.57, Na 4.74, O 46.21, S 13.23, H 1.25).

Не исключено, что Cu-Fe-сульфат в поле Краснов является новым минеральным видом (или разновидностью) в группе алунига и требует дальнейшего изучения. Во всяком случае появление менее крупного иона меди вместо натрия, возможно, объясняет уменьшение некоторых межплоскостных расстояний в изученном сульфате по сравнению с эталонными данными натроярозита. В связи с этим можно отметить, что в последней сводке по сульфатам приведены широкие колебания атомного отношения Fe/S даже у отдельных минералов. Так, в открытом в 1994 г. швертманните с идеальной формулой $\text{Fe}_3\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $1 \leq x \leq 1.75$, отношение Fe/S меняется от 8 до 4.6 при промежуточном составе между ярозитом и гётитом (Bigham, Nordstrom, 2000).

В полированном шлифе (рис. 8в, г) выделение сульфата с одного края граничит с гомогенным изокубанитом (ан. 10 в табл. 1), слегка его корродируя, с другого — с гётитом, но в последнем случае их соотношение маскируется развитием по сульфату в приконтактной области очень тонких ветвистых черных агрегатов. По секущим трещинкам они прослеживаются дальше и в изокубаните. Эти скопления по морфологии напоминают

Таблица 6. Сопоставление результатов расчета рентгенограммы Cu-Fe-сульфата с эталонными данными натроярозита

Обр.1271-4		PDF # 110302		PDF # 301203	
I	d	I	d	I	d
		40	5.94	30	5.94
		50	5.57	40	5.57
6	5.00	100	5.06	90	5.06
		20	3.67	30	3.66
7	3.46	20	3.49	20	3.49
		70	3.12	90	3.12
10	3.06	80	3.06	100	3.06
		20	2.960	20	2.960
4	2.746	20	2.780	30	2.783
4	2.536	40	2.530	30	2.527
				10	2.308
1	2.245	60	2.240	50	2.236
2	2.087	20	2.130		
3	1.928	60	1.980	50	1.979
4	1.905	5	1.910	30	1.909
5	1.856			10	1.857
		50	1.830	50	1.834
		5	1.740	20	1.743
7	1.714	5	1.720	20	1.724
				5	1.693
				5	1.657
3	1.602			20	1.623
5	1.583	20	1.570	20ш	1.578
		20	1.540	20	1.560
				30	1.532
		20	1.480	10	1.484
5	1.453	40	1.479	40ш	1.479
1	1.311	5	1.340		
1	1.198				
3	1.072				

тонко-игольчатые агрегаты швертманнита, показанные в цитированной выше работе. Ее авторы отмечают ярозит и гётит среди обычных компонентов ассоциаций швертманнита.

Зерна гётита и сульфата содержат тонкие прожилковидные выделения сингенетичных Fe-сульфидов, согласные с зональностью гётита. В одном из таких прожилков определен троилит. В гётитовом зерне видны следы более позднего воздействия в виде двух овальных пустот с микробрекцией растворения. Фрагменты внутри пустот представлены в ос-

новном тем же гётитом с единичными мелкими зернами сульфидов. В меньшей пустотке (рис. 8г) цепочка мелких зерен гётита вытягивается вдоль стенки, повторяя ее форму.

«Чуждый» компонент в этом аншлифе представлен реликтом очень интенсивно преобразованной первичной структуры распада в пустотке между зернами гётита (рис. 8г). Решетчатая структура реликта почти на грани исчезновения, а оставшиеся утолщенные лейсты превращены в идаитоподобную фазу.

Принимая во внимание соотношение между II и III типами парагенезисов, можно полагать, что последний завершает процесс образования исключительно подчиненных медных руд и знаменует собой переход к серно-колчеданным рудам, доминирующим в гидротермальном поле Краснов.

Обсуждение

Изложенные выше результаты исследования выявили специфику минеральных парагенезисов медных руд на данном объекте.

Кратко описанный I тип парагенезисов, где изокубанит не претерпевает разложения, обнаруживает сходство с минеральными ассоциациями самых молодых активных сульфидных труб в гидротермальном поле Рейнбоу (36° 14' с.ш. САХ), которые детально изучались (Богданов и др., 2002; Бородаев и др., 2004; Мозгова и др., 2005 и др.). Сульфидный состав этих труб почти одинаков с парагенезисом I в поле Краснов, а присутствующая вместо изокубанита близкая к нему фаза Y также сохраняется гомогенной. Несмотря на малую величину секущих прожилков, в большинстве случаев в распределении минералов можно заметить ту же закономерность, что и в трубках Рейнбоу – с изокубанитом контактирует борнит, сменяющийся гетерогенными Cu-сульфидами в направлении центра прожилка (или гнезда), где локализуется халькозин, наиболее богатый медью сульфид ассоциации. С учетом мессбауэровских данных о валентности Cu и Fe в рассматриваемых сульфидах (Воган, Крейг, 1981) основные ступени этой трансформации следующие: изокубанит $Cu^+Fe^{2+}Fe^{3+}S_2 \rightarrow$ борнит $Cu_5^+Fe^{3+}S_4 \rightarrow$ халькозин Cu_2^+S . Очевидно, эти метасоматические преобразования обязаны повышению окислительного потенциала благодаря воздействию проникающей по трещинкам морской воды. В результате происходит окисление и вынос железа и соответственно обогащение минералов остающейся медью.

Некоторые отклонения от этой схемы (например, признаки зональности), видимо, обязаны динамичной обстановке во время формирования данной ассоциации. Следует добавить, что рост окислительного потенциала здесь не достигает уровня, установленного в молодых трубках Рейнбоу, где происходит замещение халькозина менее медистыми минералами. По аналогии с Рейнбоу можно предполагать, что и здесь этот тип парагенезиса является продуктом локального достаточно высокотемпературного короткожившего источника.

Подобная схема отражает некоторые общие закономерности преобразования Cu-Fe-сульфидов. В частности, она согласуется с описанными гипергенными изменениями этих минералов в континентальных месторождениях (Sillitoe, Clark, 1969; Constantinou, 1975; Large *et al.*, 1995 и др.).

Гораздо более распространенный II тип сульфидных парагенезисов, связанный со структурами распада изокубанитового твердого раствора, характеризуется признаками интенсивных последующих преобразований. Прежде всего это многократное повторение процесса распада, что указывает на бурную динамику и высокую температуру начальной ступени образования медных руд – термическая устойчивость изокубанита $\geq 200^\circ C$ (Воган, Крейг, 1981).

Возникающая в результате этого неоднородность матрицы в продуктах распада может объяснять другую особенность этих парагенезисов – широко проявленное уникальное избирательное ее замещение. Участие разных минералов в этом процессе, очевидно, обусловлено вариациями местных условий, меняющимися в сторону уменьшения температур и повышения окислительного потенциала. Как следствие этого, замещающие минералы и фазы становятся все менее железистыми и обогащаются медью (см. составы на линии с $Me/S = 1$ на рисунке 1), а в некоторых случаях по матрице избирательно развиваются сульфаты.

Дальнейшая трансформация вызывает развитие новообразований гомогенных минералов и фаз системы Cu-Fe-S, затрагивающее и измененную матрицу, и лейсты в структурах распада. Присутствие среди новообразований нераспавшегося изокубанита в виде зерен и гомогенных кристаллов свидетельствует о повышении температур, что может быть вызвано возобновлением поступления флюидов. Примечательно появление в этом процессе метастабильных фаз, которые ранее не отмечались ни в природе, ни при

экспериментальных работах в условиях равновесия. Такие фазы по терминологии, предложенной Ф.В. Чухровым, можно назвать «минералами-эфимерами». Причина их появления «кроется в быстром течении химических реакций, которое делает невозможным образование устойчивых фаз» (Чухров, 1973). Они легко трансформируются при изменении условий, что способствует переходу структур распада в другие структурно-текстурные образования.

В этом типе парагенезисов большинство обнаруженных Cu-Fe- и Cu-сульфидов участвуют во всех стадиях изменения структур распада изокубанита: на ранних — в метасоматическом замещении матрицы, в более поздних — в виде новообразований, а также на самых поздних — при возникновении секущих прожилков. Можно также подчеркнуть, что присутствие в данном парагенезисе маломедистых сульфидов (ковеллин $Cu^{2+}S$ и близкие к нему нестехиометрические сульфиды), а в I типе — высокомедистых, свидетельствует о более окислительной обстановке преобразований во II типе.

В III типе ассоциаций подтип с доминирующим поздним пиритом, цементирующим сильно преобразованные фрагменты изокубанитовых структур распада, видимо, может указывать на поступление новых порций горячих обогащенных железом флюидов.

Главные минералы оксидно-сульфатного подтипа — гётит и недостаточно изученный Cu-Fe-сульфат, по атомному отношению Fe/S промежуточный между семейством ярозитов и швертманнитом. Согласно сводкам последних лет (Bigham, Nordstrom, 2000; Dutrizac, Jambor, 2000; Jambor *et al.*, 2000), наиболее обычные компоненты зон окисления колчеданных месторождений — гётит и Fe-сульфаты семейства ярозитов встречаются и в гипогенных условиях. Гипогенный ярозит указывается в горячих источниках Йеллоустонского Национального парка в США, кратерном озере вулкана Менделеев на острове Кунашир (Курилы) и в других сходных местах. Гипогенный гётит, как отмечал А.А. Годовиков (1983), встречается редко и в небольших количествах. В качестве вторичного минерала он метасоматически развивается практически по всем минералам железа, что является следствием их окисления (Рамдор, 1962).

Описанные в наших образцах в оксидно-сульфатном парагенезисе соотношения минералов свидетельствуют в пользу их гипогенного происхождения, поскольку признаки интенсивного замещения этими мине-

ралами первичных Cu-Fe-сульфидов отсутствуют, а сами минералы содержат тонкие выделения сингенетичных Fe-сульфидов (в том числе троилит FeS, хотя в остальных типах парагенезисов моносulfиды железа отсутствуют). Какого-либо взаимодействия парагенетической ассоциации III типа с реликтами максимально измененной первичной ассоциации не наблюдается (см. рисунок 8г).

Сопоставление полученных данных позволяет заключить, что I тип парагенезисов, не имеющий контакта с остальными типами, по аналогии с Cu-трубами Рейнбоу, можно принять за молодые минеральные образования, сформировавшиеся за короткий промежуток времени, что, видимо, объясняет их недостаточно интенсивное изменение. Доминирующий II тип максимально измененных ассоциаций скорее всего связан с наиболее древним и длительно существовавшим источником. Fe-ассоциации III типа завершают процесс образования Cu-Fe-руд и являются переходными к главному в этом поле серно-колчеданному этапу минералообразования. Смена геохимической специализации флюидов, возможно, связана с изменениями в рудообразующей системе.

Таким образом, исследование трансформаций медных парагенезисов в поле Краснов, являющихся в ряде случаев уникальными, указывает на сложный характер протекавших здесь процессов и дополняет сведения об океанском минералообразовании.

Авторы благодарны И.А. Брызгалову, Н.В. Трубкину, Л.А. Левицкой, Л.А. Паутову, Н.В. Горьковой и А.Т. Савичеву за проведение аналитических исследований, составу Полярной Морской Геологоразведочной экспедиции — за предоставление образцов руд. Особая признательность Е.А. Борисовой и С.Н. Ненашевой за обсуждение работы и ценные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-05-64952).

Литература

- Бельтнев В.Е., Шагин А.А., Марков В.Ф., Рожественская И.И., Лазарева Л.И., Федоров И.П., Черкашев Г.А., Степанова Т.В., Порошина И.М., Шилов В.В. Новое гидротермальное рудное поле в районе 16°38' с.ш. Срединно-Атлантического хребта // Докл. АН. 2006. Т. 408. № 4. С. 495 — 499.
- Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В., Лейн А.Ю., Гурвич Е.Г., Сагалев

- вич А.М., Симонов В.А., Икорский С.В., Ставрова О.О., Аполлонов В.Н. Минералого-геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, САХ (36°14' с.ш.) // Геол. рудн. месторожд. **2002**. Т. 44. № 6. С. 510–542.
- Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Габлина И.Ф., Богданов Ю.А., Старостин В.И., Фардуст Ф. Зональные трубки черных курильщиков из гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет 36°14' с.ш.) // Вестник МГУ. Сер. Геология. **2004**. № 3. С. 40–49.
- Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов // М.: Мир. 1981. 575 с.
- Генкин А.Д., Филимонова А.А., Шагун Т.Н., Соболева С.В., Тронева Н.В. О кубическом кубаните и кубическом халькопирите // Геол. рудн. месторожд. **1966**. № 1. С. 41–54.
- Гоговиков А.А. Минералогия // М.: Недра. **1983**. 647 с.
- Кузнецов В.Ю., Черкашев Г.А., Леин А.Ю., Бельтнев В.Е., Максимов Ф.Е., Шилов В.В., Степанова Т.В., Чернов С.Б., Баранова Н.Г., Тарасенко Д.И. Возраст гидротермальных руд Срединно-Атлантического хребта (по данным Th^{230}/U -датирования) // Вестник СПбГУ. **2007**. Сер. 7. No. 2.
- Лебедев Л.М., Черкашев Г.А., Цепин А.И. Новые данные по минералогии сульфидных руд из впадины Атлантис II (Красное море) // Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука. **1988**. С. 110–123.
- Масленникова С.П. Сульфидные трубки палеозойских «черных курильщиков» (на примере колчеданных месторождений Яман-Касы и Александровское, Южный Урал) // Автореферат кандидатской диссертации. Екатеринбург. Минералогический институт Уральского отделения РАН. **2005**. 22 с.
- Мозгова Н.Н., Ненашева С.Н., Бородаев Ю.С., Цепин А.И. Область состава и особенности изоморфизма изокубанита // Геохимия. **1995**. № 4. С. 533–552.
- Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Габлина И.Ф., Черкашев Г.А., Степанова Т.В. Минеральные ассоциации как показатели степени зрелости океанских гидротермальных сульфидных построек // Литология и полезные ископаемые. **2005**. № 4. С. 339–367.
- Рамгор П. Рудные минералы и их сростания // М.: ИЛ. **1962**. 1131 с.
- Чухров Ф.В. Минералы-эфемеры // Природа. **1973**. № 9. С. 64–69.
- Bigham J.M., Nordstrom D.K. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters // Reviews in mineralogy and geochemistry. Sulfate minerals – crystallography, geochemistry, and environmental significance. Washington. Mineralogical Society of America. **2000**. V. 40. P. 351–403.
- Caye R., Cervelle B., Cesbron F. e. a. Isocubanite, a new definition of the cubic polymorph of cubanite CuFe_2S_3 // Miner. Mag. **1988**. V. 52. P. 509–514.
- Constantinou G. Idaite from the Skouriotissa massive sulfide orebody, Cyprus: its composition and conditions of formation // Amer. Mineralogist. **1975**. V 60. P. 1013–1018.
- Dutrizac J.E., Jambor J.L. Jarosites and their application in hydrometallurgy // Reviews in mineralogy and geochemistry. Sulfate minerals – crystallography, geochemistry, and environmental significance. Washington. Mineralogical Society of America. **2000**. V. 40. P. 405–452.
- Jambor J.L., Nordstrom D.K., Alpers C.N. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation // Reviews in mineralogy and geochemistry. Sulfate minerals – crystallography, geochemistry, and environmental significance. Washington. Mineralogical Society of America. **2000**. V. 40. P. 303–350.
- Large D.J., MacQuaker J., Vaughan D.J., Sawlowicz Z., Gize A.P. Evidence for low-temperature alteration of sulfides in the kupferschiefer copper deposits of Southwestern Poland // Econ. Geol. **1995**. V. 90. P. 2143–2155.
- Mozgova N., Borodaev Yu., Cherkashev G., Stepanova T., Zhirnov E. High-temperature exsolution structures in submarine serpentinite-related massive sulfides (Mid-Atlantic Ridge) // Minerals of the Ocean. International Conference. St.Petersburg, Russian Federation. 20–25 April **2002**. P. 134–137.
- Oudin E. Hydrothermal sulfide deposits of the East Pacific Rise. (21). Part I: Descriptive mineralogy // Marine Mining. **1983**. N 4. P. 39–72.
- Rambaldi E.R., Rajan R.S., Housley R.M., Wang D. Gallium-bearing sphalerite in a metal-sulfide nodule of the Qingzhen (EH3) chondrite // Meteoritics. **1986**. V. 21. N 1. P. 23–31.
- Sillitoe R.H., Clark A.H. Copper and copper-iron sulfides as the initial products of supergene oxidation, Copiapó mining district, northern