

В. В. Масленников, С. П. Масленникова,
С. Г. Тесалина, Р. Е. Херрингтон

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ И
УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ
ПАЛЕОГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СУЛЬФИДНЫХ ТРУБ ИЗ
АЛЕКСАНДРИНСКОГО МЕДНО-ЦИНКОВО-
КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)**

V. V. Maslennikov, S. P. Maslennikova, S. G. Tesalina, R. J. Herrington

**MINERALOGICAL ZONALITY AND FORMING CONDITION OF THE
PALEOHYDROTHERMAL SULPHIDE CHIMNEYS
FROM THE ALEXANDRINSKOYE
MASSIVE COPPER-ZINC SULPHIDE DEPOSIT (SOUTH URAL)**

The abundant paleohydrothermal chimneys in the residual sulphide mounds and clastic ores in the Severnoye body of the Alexandrinskoye deposit were discovered. The chimneys can be subdivided on the two mineralogical types by outer wall composition: chalcopyrite- and sphalerite-rich, forming under pseudomorphous replacement of colloform pyrite. The conduits of the most chimneys are incrustated by drusy intergrowth of chalcopyrite, sphalerite and calcite. The appearance of mineralogical and paleotemperatural zonality is explained by the interaction model of «smokers» with cold oxide sea water. In comparison to the «black smokers» paleohydrothermal chimneys from the Yaman-Kasy (urals type) the chimneys from the Alexandrinskoye deposit (baimak type) formed under higher pH, activities of sulphur, oxygen and carbonic acid, under lower activity of tellurium and CH₄ и H₂S deficit. It is observed features of almost full replacement of colloform pyrite coating by sphalerite and calcopyrite. This relationships of minerals can occure at high oxidation conditions with deficit of H₂S. Probably, most of the chimneys from Alexandrinskoye deposit were like to modern «white smokers».

Введение

Находки сульфидных труб «черных курильщиков» в древних колчеданных месторождениях чрезвычайно редки. Небольшие колчеданно-полиметаллические трубы впервые были обнаружены С. Скоттом [45] на месторождении Куроко еще в 1979 г. Позднее Оудин и Константиноу сделали краткое описание фрагментов сульфидных труб с колчеданных месторождений Кипра [43]. Примерно в это же время в шахте Октябрьского месторож-

дения были обнаружены преобразованные сульфидные «сифоны», залегающие в основании колчеданного холма. Предполагалось, что они являются аналогами современных «черных курильщиков» [7, 12]. Возможность обнаружения реликтов таких «черных курильщиков» подтвердилась при изучении медно-цинково-колчеданного месторождения Яман-Касы, где были найдены несколько десятков труб хорошей сохранности [13, 15, 38]. В последние годы в карьере Александринского месторождения удалось обнаружить несколько десятков запечатанных сульфидных труб, имеющих различную зональность и сохранность. Небольшие по размерам палеогидротермальные трубы, подобно компьютерным дискетам, концентрируют в себе огромную генетическую информацию, свидетельствующую о разнообразии физико-химических условий формирования и преобразования колчеданных руд. Поэтому характеристика типов минералогической зональности палеогидротермальных труб имеет принципиальное значение для понимания природы минералогического разнообразия колчеданных месторождений. Именно этой характеристике и посвящена данная статья.

Геологическая позиция

Александринское медно-цинково-колчеданное месторождение располагается в южной части Александринского рудного района. Считается, что Александринский район представляет собой участок Восточно-Магнитогорской дуги [8, 21, 27]. Обобщение данных по геологии месторождения приводится, главным образом, в публикациях Р. Г. Язевой [26], О. С. Теленкова и В. В. Масленникова [22], С. Г. Тесалиной и др. [23, 24], В. В. Масленникова [13], И. В. Викентьева и др. [4].

Месторождение приурочено к линейной вулкано-тектонической зоне северо-восточного простирания, трассируемой колчеданными телами, ареалами сульфидной минерализации и гидротермальных изменений, оксидными металлоносными отложениями, а также дацитовыми и риолитовыми ксенокластолавами и ксенолавокластитам, содержащими ксенокласты гидротермальных метасоматитов, колчеданных руд и гематит-кварцевых пород. Эти фации контролируют положение контуров палеогидротермального поля [23, 13]. Все 23 известных рудных тела расположены в пределах небольшой депрессии, заполненной эффузивными и вулканогенно-осадочными породами и колчеданными рудами. Основное промышленное значение имеет Северное рудное тело. С севера оно ограничено разломом, с юга — синвулка-

ническими уступами, более поздними дайками дацитов, диабазов и силлоподобным телом роговообманково-плагиоклазовых андезитов. В северной части этого тела установлены реликты разрушенной придонной гидротермальной постройки, сложенной богатыми пирит-халькопиритовыми и сфалеритовыми массивными и пятнистыми рудами. В рудах обнаружены многочисленные друзовые полости и жилы, инкрустированные сфалеритом, халькопиритом и кальцитом. Эти же жилы образуют подрудную штокервовую зону. В лежачем боку остова постройки среди сфалеритовых руд сохранились реликты многочисленных пирит-халькопиритовых и халькопирит-сфалеритовых палеогидротермальных труб, залегающих *in situ* [13]. Диаметр труб колеблется от 1 см до 16 см. Сульфидная постройка служила источником рудокластического материала, который слагает более 90 % объема руд. Основная часть песчаной сульфидной фракции поступала при растрескивании, растворении и рассыпании массивных колчеданных руд и крупных рудокластов, часть которых представляет собой фрагменты палеогидротермальных сульфидных труб.

Некоторые пиритовые рудокластиты испытали разнообразные придонные псевдоморфные превращения пирита в халькопирит и сфалерит, халькопирита в теннантит, борнит и галенит, с образованием почти мономинеральных сфалеритовых, халькопиритовых, борнитовых и баритовых слоев, обогащенных галенитом и теннантитом. В этих слоях относительно редкими, но типичными являются акантит, штроейерит, реньерит, дигенит, энаргит, станнин и самородное золото. В прожилках из штокервовой зоны, наряду с галенитом, халькопиритом, теннантитом, встречаются гессит и самородное золото. Фациальные и минералогические особенности руд указывают на сходство Северного рудного тела с кластогенными залежами, охарактеризованными ранее для типа «куроко» [10].

Минералогическая зональность палеогидротермальных труб

К настоящему времени состав и минералогическая зональность труб «черных курильщиков», открытых в современных океанах, детально охарактеризована [31, 33, 34, 35, 36, 42, 44, 47]. Гораздо меньше данных имеется о зональности древних труб курильщиков [15, 38, 43, 45].

В строении сульфидных труб по преобладающим минералам обычно выделяются три зоны: А — наружная — колломорфная пиритовая и марказитовая или псевдоморфная сфалеритовая, либо халькопиритовая. В — внутренняя — друзовая халькопирит-

товая или изокубанитовая и С – осевая, обычно заполненная сфалеритом, марказитом (пиритом), кварцем, баритом (кальцитом). Каждая зона для удобства подразделяется на две-три подзоны по составу главных минералов.

Оболочка большинства труб современных «черных курильщиков», формирующихся мощными струйными гидротермами при температурах 350—375 °С, обычно представлена колломорфным пиритом, сфалеритом или баритом, а внутренняя инкрустация — друзовым халькопиритом или изокубанитом. В составе «белых курильщиков», образующихся при вялой разгрузке окисленных гидротермальных флюидов при температуре не выше 330 °С, значительную роль играет сфалерит, при подчиненной роли пирита, марказита, халькопирита и опала. Среди изученных ранее труб «черных курильщиков» из месторождения Яман-Касы преобладают халькопирит-пиритовые. Наружная оболочка труб сложена колломорфным пиритом, внутренняя — друзовым халькопиритом. По границе двух зон колломорфный пирит частично замещен халькопиритом и эвгедральным пиритом. По мере «созревания» труб степень замещения колломорфного пирита халькопиритом или эвгедральными марказитом и пиритом увеличивается. Вместе с тем, трубы, обнаруженные на Октябрьском месторождении, существенно отличаются по минералогической зональности от большинства труб современных и древних труб «черных курильщиков». Для них характерна «обратная» минералогическая зональность: осевая часть труб была заполнена сфалеритом и баритом, а наружная оболочка представлена псевдоморфным халькопиритом, в котором угадывались реликтовые концентрические тонкослоистые и струйчатые текстуры, свойственные для колломорфных мельниквит-пиритовых корок. Позднее в керне скважины 5978 на Александринском месторождении была обнаружена труба, имеющая похожую «обратную» минералогическую зональность [14, 23].

По составу оболочки на Александринском месторождении выделяются два минералогических типа труб — халькопиритовая и сфалеритовая, имеющие разнообразие переходные разности.

«Халькопиритовый» тип труб обнаружен в основании сульфидного холма и в рудокластическом горизонте Александринского месторождения (рис. 1а, б, в). Подобный тип ранее был встречен в основании сульфидного холма Октябрьского месторождения [12]. Диаметр труб колеблется от 1 до 14 см. Максимальная длина трубок в образцах составляет 20 см. Наблюдается отчетливая зональность труб.

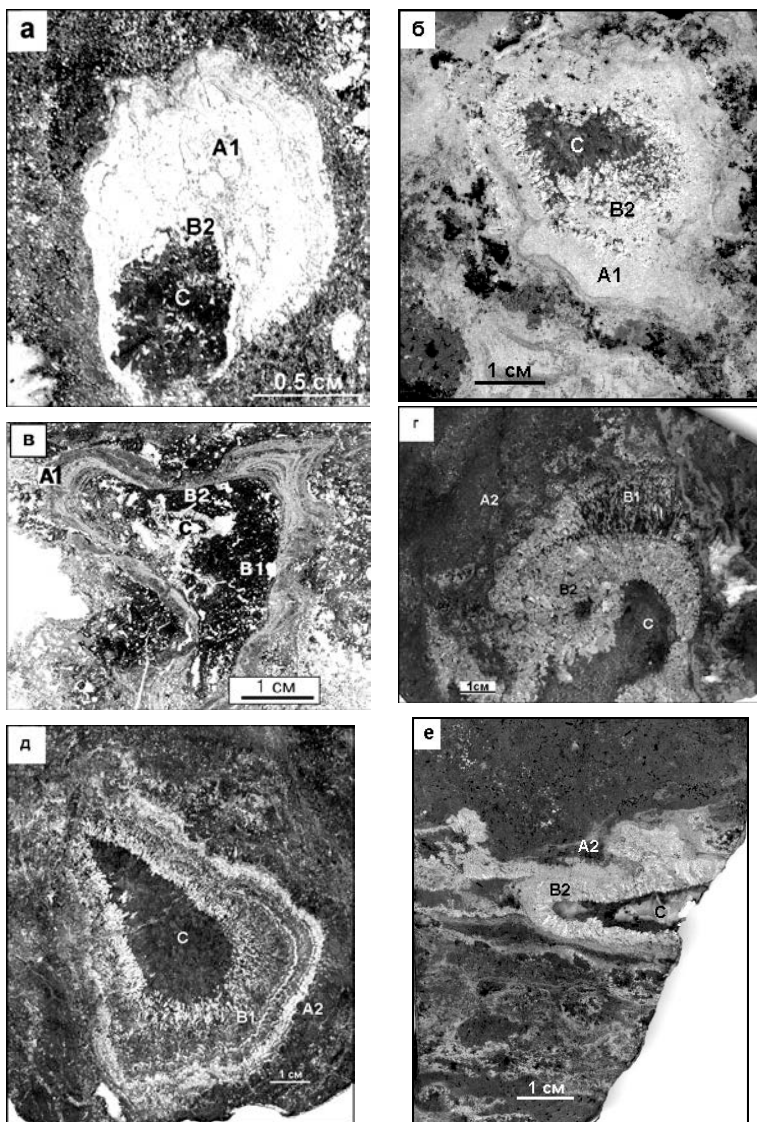


Рис. 1. Халькопиритовые (а-в) и сфалеритовые (г-е) палеотермальные трубы и их фрагменты из Александринского месторождения.

Минеральные микрофазы (зоны): А1 — халькопиритовая псевдоморфная с реликтами дендритового и колломорфного пирита, А2 — сфалеритовая с реликтами колломорфного пирита, В1 — халькопирит-сфалеритовая друзовая, В2 — халькопиритовая друзовая, С — галенит-сфалеритовая, иногда с карбонатом (белое)

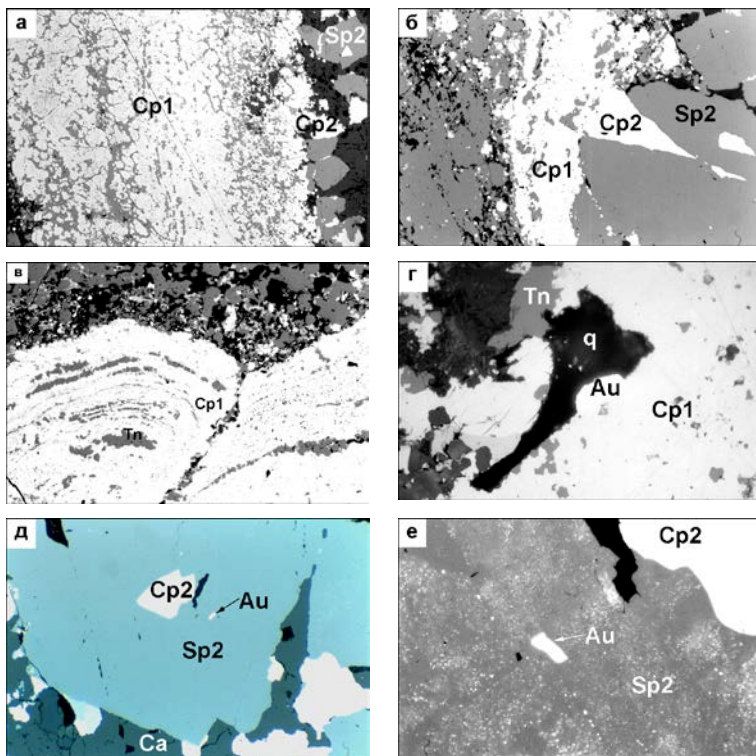


Рис. 2. Микроструктуры халькопиритовых палеогидротермальных труб:

а, б — разрезы стенки труб (общий вид): Cp1 — халькопирит псевдоморфный (зона А), Cp2 — халькопирит друзовый (зона В), Sp2 — сфалерит друзовый (зона С). Поле зрения 2,2 мкм; в — халькопирит псевдоморфный (Cp1) с прожилками и послонными зонками, обогащенными теннантитом (Tn). Поле зрения 1 мм; г — зерно золота (Au) на границе с халькопиритом (Cp1) и кварцем (q) в ассоциации с теннантитом (Tn) в оболочке трубы (зона А). Поле зрения 120 мкм; д — халькопирит (Cp2) и сфалерит (Sp2) друзовые с включением золота (Au). Ca — кальцит. Внутренняя инкрустация трубы (зона В). Поле зрения 500 мкм; е — деталь рис. 8д. В сфалерите (Sp2) включение золота (Au), просвечивает халькопиритовая «эмульсия». Поле зрения 120 мкм

Зона А в этом типе труб представлена в основном вторичным халькопиритом, псевдоморфно заместившим колломорфные агрегаты пирита (рис. 2а, б, в). В халькопирите широко представлены выделения галенита и теннантита. В наружной части зоны иногда сохраняется реликтовая каемка, превращенная в зернистый пирит. В ассоциации с кварцем и халькопиритом встречаются выделения (до 20 мкм) самородного золота (рис. 2г).

Зона В состоит из друз сфалерита, выросших на кристаллы халькопирита. Сфалериту свойственна тонкая эмульсионная вкрапленность халькопирита — особая микроструктура распада, именуемая в научной литературе как «халькопиритовая болезнь». Иногда кристаллы сфалерита содержат редкую вкрапленность самородного золота (рис. 2д, е), окруженного ареалами тонкодисперсного гессита. По направлению к внутренней части подзоны количество кристаллов халькопирита иногда существенно возрастает (см. рис. 1в). В этом случае, наряду с крупными кристаллами халькопирита, внутренняя часть зоны инкрустируется друзами теннантита и галенита.

Зона С обычно заполнена сфалеритом или кальцитом, содержащими многочисленные включения теннантита и галенита. В сфалерите встречается тонкодисперсная эмульсия кристалликов халькопирита с типичной решетчатой структурой, напоминающей продукты распада твердого изокубанитового раствора, а также мелкие (1—5 мкм) включения золота.

«Сфалеритовый» тип труб широко представлен в массивных крупнозернистых рудах в лежащем боку рудной залежи (рис. 1г, д, е). Обычно диаметр труб небольшой — 2—3 см, однако обнаружены трубы, достигающие диаметра 12 см при длине 20 см. Сфалеритовые трубы также имеют отчетливую минералогическую зональность.

Зона А представлена в основном сфалеритом, иногда с редкой вкрапленностью халькопирита и реликтами колломорфного и эвгедрального пирита (рис. 3а). Пирит на многих участках почти полностью замещен сфалеритом и кварцем. В ряде случаев наблюдаются псевдоморфозы пирита по таблитчатым кристаллам, напоминающим по форме кристаллы марказита или ангидрита (рис. 3б).

Зона В отличается появлением кристаллов халькопирита, многие из которых содержат включения эвгедрального пирита (рис. 3в) или ритмично обрастают кристаллами сфалерита (рис. 3г). Теллуриды, обычные для халькопиритовых зон других типов труб, здесь не обнаружены. Их место занимает рассеянная вкрапленность галенита, теннантита и редкого борнита.

Зона С обычно сложена сфалеритом, содержащим в переменных количествах марказит, галенит, халькопирит и теннантит. Отдельные кристаллы сфалерита имеют зональное строение, которое почеркивается выделениями халькопирита (рис. 3д). Часть кристаллов сфалерита содержит крупные графические включения халькопирита, вероятно образовавшиеся при распаде твердых

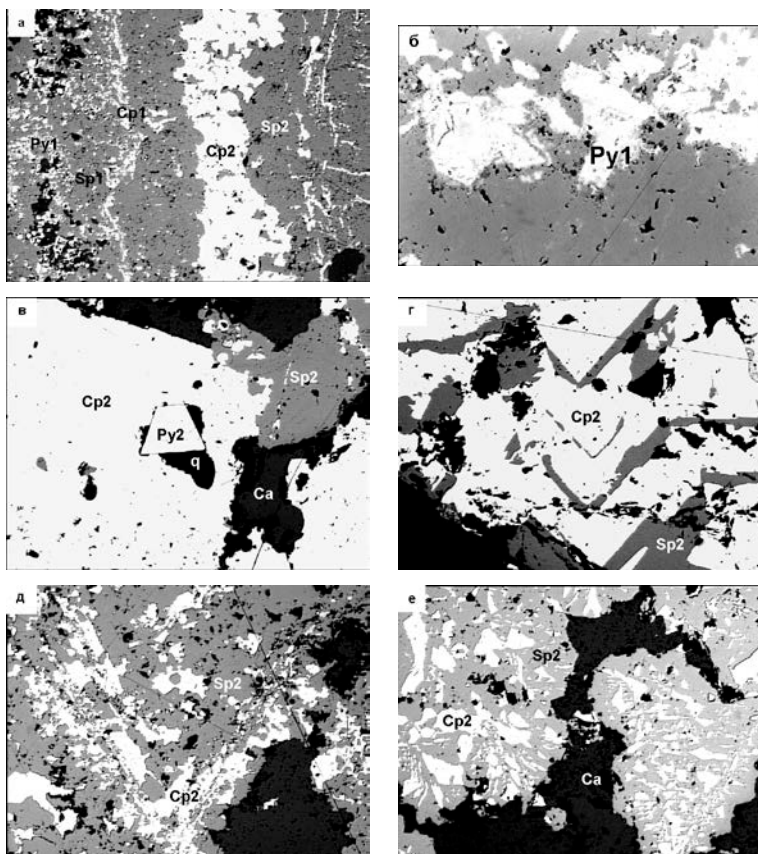


Рис. 3. Микроструктуры сфалеритовых палеогидротермальных труб: а — разрез стенки трубы (слева направо): зона А — пирит (Py1), сфалерит псевдоморфный (Sp1) с вкрапленностью халькопирита (Cp1), зона В — халькопирит друзовый (Cp2), зона С — сфалерит друзовый. Поле зрения 2.2 мм; б — псевдоморфозы пирита (Py1) по таблитчатому минералу (марказиту ?) в оболочке трубы (зона А). Поле зрения 300 мкм; в — эвгедральный пирит (Py2) в кристалле халькопирита (Cp2) в ассоциации с кварцем (q), кальцитом (Ca) и сфалеритом (Sp2), (зона В). Поле зрения 800 мкм; г — структуры циклического роста друзового халькопирита (Cp2) и сфалерита (Sp2) в зоне В. Поле зрения 800 мкм; д — реликты зонального кристалла халькопирита (Cp2), частично замещенного сфалеритом (Sp2). Зона С. Поле зрения 800 мкм; е — графические сращения халькопирита (Cp2) и сфалерита (Sp2) среди кальцита (Ca). Зона С. Поле зрения 800 мкм

растворов (рис. 3е). Во многих случаях в сфалерите присутствует эмульсионная вкрапленность халькопирита. Более поздние прожилки сфалерита являются более чистыми от минеральных примесей. Осевой канал труб обычно заполнен галенитом или кальцитом.

В целом, для александринских труб, в отличие от яманкасинских, характерны интенсивные псевдоморфные преобразования с замещением дисульфидов железа сфалеритом и халькопиритом. Присутствие неперекристаллизованных колломорфных агрегатов пирита свидетельствует о крайне низкой степени метаморфизма руд.

Типохимизм минералов

Минералы анализировались микрорентгеноспектральным методом на Cu, Zn, Fe, S, As, Co, Ni, Ag, Au, Hg, Pb, Te, Bi. Для каждого минерала проанализировано от 20 до 99 зерен. В целом, отличия средних содержаний рассеянных элементов в минералах незначительны. По-видимому, во многом это связано с малой чувствительностью микрорентгеноспектрального анализа. Тем не менее, в ряде случаев обнаруживаются некоторые геохимические особенности минералов.

Пирит встречается в виде колломорфных агрегатов, частично замещенных халькопиритом и галенитом, а также в виде идиоморфных (эвгедральных) кристаллов. Первые наблюдаются в оболочке и в канале труб (зоны А и С), второй тип обнаружен среди гидротермального халькопирита в зоне В. Колломорфный пирит обогащен As (0.12—0.69 мас. %) и обеднен Te (до 0.01 мас. %). Кубические кристаллы пирита содержат на порядок больше Te (0.03—0.12 мас. %) и обеднены As (до 0.13 мас. %). Средние содержания Co в колломорфных пиритах составляют для зоны А 0.01 мас. % (максимум до 0.05 мас. %). В кристаллах пирита из зоны В среднее содержание Co в пирите возрастает до 0.04 мас. % (максимум до 0.09 мас. %). В колломорфном пирите, как правило, не наблюдается Au, тогда как в эвгедральном пирите содержания Au достигают 0.1 мас. %. По остальным микроэлементам существенных различий между колломорфным и эвгедральным пиритом не обнаружено.

В среднем, колломорфные и эвгедральные пириты различаются по отношениям Co/Ni — 0.9 и 1.8, а также As/Co — 10 и 3, соответственно. Повышение отношения Co/Ni обычно связывается с нарастанием температур минералообразования [25].

Халькопирит подразделяется на два типа: друзовый — в зоне В и псевдоморфный — в зоне А. В целом, по содержанию элементов-примесей друзовые и псевдоморфные халькопириты почти не различаются. Средние содержания Bi в халькопирите (0.06 мас. %) в три раза выше, чем в пирите (0.02 мас. %). Средние содержания As в халькопирите, как правило, не превышают

0.04—0.09 мас. %. Как гидротермальные, так и псевдоморфные халькопириты характеризуются повышенными содержаниями Au (до 0.2 мас. % при средних 0.02 мас. %).

Сфалерит, слагающий руды Александринского месторождения, относится к маложелезистой разновидности с содержаниями Fe до 1.5 мас. %. Наименее железистыми являются сфалериты из борнитсодержащих руд [23]. Низкая железистость сфалерита (0.17 мас. %) отмечается для труб, богатых этим минералом (тип 2). Сфалерит из труб, богатых халькопиритом (тип 1), характеризуется более высокими средними значениями модалных содержаний Fe (0.8—1.7 мас. %) в зоне С. В этих же сфалеритах наблюдаются повышенные содержания Cu. Очевидно, эти элементы связаны с эмульсионной крапленностью халькопирита.

Теннантит относится к цинковистой (Zn 7.8—8.9 мас. %) разновидности с обычными для него содержаниями Fe (0.6—1.6 мас. %) и Sb (1—2.7 мас. %). Обращает на себя внимание присутствие Te (0.1—0.3 мас. %) и Se (до 0.1 мас. %). Содержания остальных микроэлементов, которые могли бы изоморфно входить в состав блеклых руд, в большинстве случаев находятся за пределами чувствительности микрозондового анализа (например, Bi, Hg, Pb, Ag).

Галенит практически не содержит таких типичных примесей, как Ag и Se. В некоторых образцах отмечается Cu (0.6 мас. %) и Fe (0.3 мас. %), вероятно, за счет включений халькопирита.

Гессит обнаружен в сфалерите в ассоциации с самородным золотом. Размеры зерен составляют около 1—2 мкм, поэтому микрозондовые анализы выполнить не удалось. Гесситы, обнаруженные ранее в подрудных прожилках, по химическому составу близки к идеальным. В отличие от них, гесситы из палеогидротермальных труб месторождения Яман-Касы характеризуются избытком Te и близки по составу к высокотемпературной гамма-фазе $Ag_{1.88}Te$ [13]. Очевидно, гесситы Александринского месторождения были более низкотемпературными.

Золото. В палеогидротермальных трубах золото локализуется в двух ассоциациях — халькопиритовой (оболочки труб) и сфалеритовой (каналы труб). Золото первой ассоциации ($Au_{68}Ag_{32}$) является более низкопробным по сравнению с золотом второй ассоциации ($Au_{80}Ag_{20}$). Оно содержит мельчайшие включения халькопирита (Cu до 3 %), тогда как для золота второй ассоциации свойственны включения сфалерита (Zn до 4 %).

Физико-химические условия минералообразования

Температура. Температуры гидротермальных флюидов, вырывающихся из труб современных «черных курильщиков», достигают 350 °С и более. На поверхности сульфидных труб температуры обычно не превышают 80 °С [40]. Соответственно, на границе зон А и В они должны быть около 200 °С. Температурная зональность палеогидротермальных труб может быть приблизительно реконструирована по зонам с использованием известных минералогических геотермометров.

В зоне А одним из таких геотермометров является колломорфный пирит. В отличие от остальных пиритов, встречающихся в трубах, этот пирит (полупроводник р-типа) является наиболее низкотемпературным, так как диссоциирует в вакууме при температурах около 100 °С. В некоторых трубах встречаются таблитчатые псевдоморфозы пирита, по форме кристаллов напоминающие марказит. Последний, как известно [41], формируется при температурах ниже 210 °С. Вместе с тем, замещение колломорфного пирита (марказита) кубическим пиритом, появление псевдоморфных агрегатов халькопирита и сфалерита может указывать на повторное нагревание оболочки труб гидротермальными растворами.

В зоне В температуры минералообразования были, очевидно, выше. Повышение температуры рудообразующих растворов сопровождается диссоциацией комплексированного иона S_2^{2-} на ионы S^{2-} . Уменьшение в растворах концентрации S_2^{2-} и, наоборот, возрастание S^{2-} приводит сначала к появлению пирита с дефицитом серы (п-тип проводимости), а затем пирротина или халькопирита, содержащих ионы S^{2-} [17]. Вероятно, именно поэтому в этой зоне наряду с халькопиритом появляются идиоморфные кристаллы пирита п-типа. Последовательное отложение сфалерита вслед за халькопиритом возможно вследствие различия температур, при которых достигается насыщение раствора относительно меди и цинка+свинца. Такие температуры составляют 300 °С и 270 °С для меди и цинка, соответственно [9].

В зоне С обильная эмульсия халькопирита в ядрах кристаллов сфалерита, вероятно, свидетельствует, что температуры минералообразования на ранних стадиях зарастания каналов могли достигать 200—300 °С и более [32]. Однако подобные микроструктуры можно встретить и в более низкотемпературных образованиях. Это подтверждается присутствием почек низкотемпературного колломорфного пирита, частично замещенного халькопиритом и галенитом.

Предполагаемые различия в температурах минералообразования для зон А и В подтверждаются расчетами по кобальтовому геотермометру, экспериментально установленному Н. И. Безменом и др. [2] и успешно апробированному ранее для определения температур колчеданообразования [6]. Температура минералообразования вычисляется по следующей формуле:

$$T = 1000 / (2.382 + 1.292 \text{ Log } K_{Co}) - 273; (1),$$

где $K_{Co} = 1.53(\text{Co мас. \% в CuFeS}_2) / (\text{Co мас. \% в FeS}_2)$.

Модальные значения содержаний Со во вторичном халькопирите, который находился в равновесии со вторичным пиритом, составляют 0.020—0.026 мас. % при незначительных вариациях в пределах точности микрорентгеноспектрального анализа. Модальные содержания Со в пирите составляют 0.02—0.04 мас. %. Однако, во внутренней зоне В они достигают 0.043—0.085 мас. %, а в наружной падают до 0.004—0.025 мас. % и ниже. Следовательно, температуры минералообразования при формировании зоны В достигали 140—240 °С, а в оболочке труб составляли около 110 °С и ниже.

Относительную оценку температур минералообразования во внутренней (В) и наружной (А) зонах можно произвести с использованием электрум-сфалеритового геотермометра [1]. Этот геотермометр успешно используется Ф. П. Буслаевым и др. [3] для реконструкций физико-химических условий минералообразования на колчеданных месторождениях Урала. На основе известной диаграммы (рис. 4), по содержаниям серебра в золоте и FeS в сфалерите (FeS около 0.2—3.4 мол. %), могут быть оценены температуры формирования золота в зоне А (около 175—270 °С) и зоне В (около 250—350 °С) халькопиритовых труб. Рассчитанные по этому методу температуры минералообразования в оболочке труб примерно на 100 °С выше, чем определенные по кобальтовому геотермометру. Очевидно, позиция линий содержания серебра в электруме по отношению к LogS_2 на графике явно завышена, поскольку выявленные нами ассоциации должны располагаться в поле халькопирита и теннантита, то есть ниже поля устойчивости «борнит+пирит». Однако, при этом сохраняется градиент, указывающий на увеличение температуры по направлению к внутренней части трубы.

Минералогическая зональность, вероятно, была обусловлена кондуктивным охлаждением палеогидротермальных труб морской водой [33]. По мере затухания гидротермальной деятельности и падения температур растворов каналы труб заполнялись низкотемпературной барит-галенит-сфалеритовой минерализацией. Возможно,

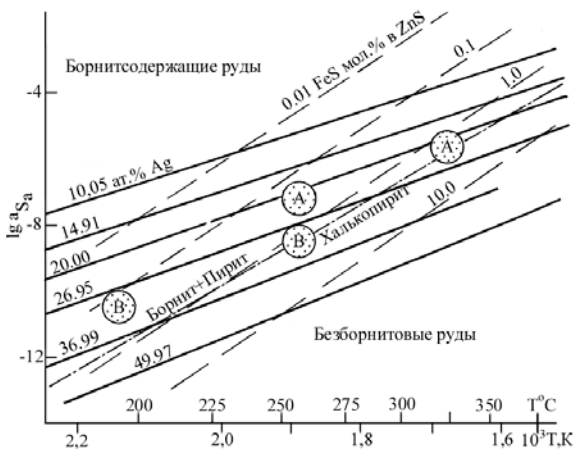


Рис. 4. Палеотемпературные условия образования палеогидротермальных труб в координатах активность серы — температура (по электрум-сфалеритовому геотермометру [Буслаев и др., 1992]).

трубы, богатые сфалеритом, были менее высокотемпературными по сравнению с трубами, обогащенными халькопиритом. Дальнейшие расчеты активности серы, кислорода и теллура будут производиться для модальной температуры формирования теллуридов — 200 °С, установленной ранее для труб из месторождения Яман-Касы [13].

Активность серы. Активность серы оценивалась по моновариантным реакциям сульфидизации, рассчитанным по изменению свободных энергий [5]. Крайняя редкость появления борнита в ассоциации с теннантитом, галенитом и пиритом и отсутствие пирротина позволяет приблизительно ограничить активность серы интервалом $\text{Log } fS_2$ от -11 до -17 . Максимальные значения активности серы могут быть оценены также по содержанию FeS в сфалерите, сосуществующем с пиритом [29, 30, 46, 48]. Для наших расчетов фугитивности серы ($\text{Log } fS_2$) можно применить формулу, успешно использованную ранее в монографии Н. И. Еремина [6]:

$$\text{Log } fS_2 = -2(\text{Log } K + \text{Log } a_{\text{FeS}}) \quad (2),$$

где $K = a_{\text{FeS}_2}/a_{\text{FeS}}\sqrt{fS_2}$, где a_{FeS} — активность FeS, равная $2.5x$, где $x = 0.01$ часть мольной доли FeS в сфалерите (x — мольная доля), a_{FeS_2} — активность FeS₂.

Поскольку содержания FeS в сфалеритах александринских труб обычно варьирует от 0.2 до 3.4 мол. % (без вычета эмульсии

халькопирита), то рассчитанный интервал вариаций $\text{Log } f_{\text{S}_2}$ для 200°C находится в пределах от -14 до -15.45 . На диаграмме $\text{Log } f_{\text{S}_2}$ – $\text{Log } f_{\text{Te}_2}$ поле условий минералообразования соответствует устойчивости теннантита и халькопирита, которые являются основой преобладающей галенит-сфалерит-теннантит-халькопиритовой ассоциации (рис. 5). Именно эта ассоциация располагается между полем арсенопирита и энаргита, которые не были встречены в александринских трубах. Их место занимает теннантит. Как было показано экспериментальными исследованиями [20], теннантит может формироваться благодаря взаимодействию халькопирита с As_2 и S_2 после разложения арсенопирита. Отсутствие арсенопирита позволяет ограничить нижний интервал теннантитизации значением $\text{Log } f_{\text{S}_2} = -15$. Следует заметить, что присутствие более позднего борнита в некоторых сфалеритовых трубах указывает на возрастание активности серы во времени до $\text{Log } f_{\text{S}_2} = -11$ и более.

Следует отметить, что рассчитанные значения $\text{Log } f_{\text{S}_2}$ ниже значений, экстраполируемых в координатах «активность серы—температура» (см. рис. 4). Несмотря на явно завышенные показатели $\text{Log } f_{\text{S}_2}$, на этой диаграмме видно, что золото, находящееся во внутренней сфалеритовой части трубы, формировалось при более высокой активности серы по сравнению с золотом, отложившимся в оболочке халькопиритовых труб. Очевидно, в данном случае активность серы определялась температурой минералообразования.

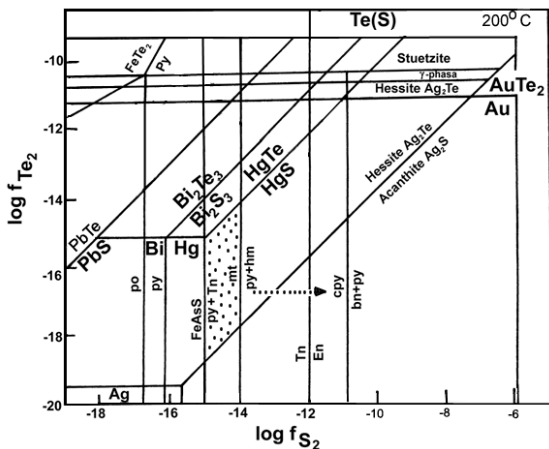
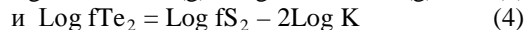
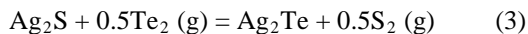


Рис. 5. Диаграмма устойчивости теллуридов и сульфидов в координатах активность серы — активность теллура.

Активность теллура. Оценка активности теллура проводилась с использованием реакций теллуризации [28] и по диаграммам активности теллура и серы для температуры 200 °С (см. рис. 5). Как упоминалось выше, теллуриды в александринских трубах почти не встречаются. Имеются лишь отдельные реликты гессита. Место алтаита обычно занимает галенит, поэтому активность теллура в системе минералообразования оценивается как низкая. Верхний уровень значений $\text{Log } f\text{Te}_2 = -11.3$ ограничен отсутствием калаверита, место которого занимает самородное золото. Отсутствие колорадоита свидетельствует о том, что активность теллура была еще ниже. Минимальную активность теллура можно приблизительно оценить по известным активностям серы, если предположить равновесие гессита с акантитом. В последнем случае приблизительные значения $\text{Log } f\text{Te}_2$ могут быть рассчитаны на основе следующей реакции (48):



Приблизительный интервал значений $\text{Log } f\text{S}_2$, определенный выше по содержаниям FeS в сфалеритах, находится в пределах от -15 до -14 (для сфалеритовых труб с борнитом выше). Таким образом, расчеты дают интервал значений $\text{Log } f\text{Te}_2$ от -17.5 до -19 . Примерно эти же значения получены простой экстраполяцией на диаграмме $\text{Log } f\text{Te}_2$ – $\text{Log } f\text{S}_2$ (см. рис. 5), на которой отчетливо видно, что александринские трубы, в отличие от яман-касинских, формировались при относительно большей активности серы и меньшей активности теллура. Это может быть объяснено как различиями в исходной концентрации теллура и серы, так и разной степенью окисленности гидротермальных растворов. Высокие отношения S_2/Te_2 , вероятно, были обусловлены более легким окислением H_2Te и HTe^- до HTeO_3^- по сравнению с окислением H_2S и HS^- до H_2SO_4 . Все это позволяет рассматривать условия формирования александринских труб как более окислительные по сравнению с условиями формирования яман-касинских труб «черных курильщиков».

Кислотность (pH). Кислотность среды можно оценить по минеральному составу подрудных метасоматитов. В лежачем боку рудной залежи локализируются серицит-кварцевые и серицит-хлорит-кварцевые метасоматиты. Обычно величины кислотности гидротермальных растворов для этой группы метасоматитов при температурах 200—250 °С соответствуют интервалу значений pH около 4.6—5.4 [18]. В александринских трубах не сохранился марказит — индикатор сред с $\text{pH} < 4.5$ [41]. Значительную часть

александринских труб составляет кальцит — минерал, устойчивый в субнейтральных и щелочных средах. При температурах 100–250 °С кальцит устойчив при рН растворов выше 4.5 [6]. Следовательно, рН растворов, формировавших александринские трубы, была около 5 и, возможно, выше за счет нейтрализации гидротермальных растворов морской водой. При этих рН H_2S еще остается в растворах, а место H_2Te занимает HTe^- [39]. Кислотность растворов при формировании яман-касинских труб была несколько больше ($\text{pH} < 4.5$), так как в рудах присутствует марказит.

Активность кислорода. Многие гидротермальные трубы современных «черных курильщиков» окислены с поверхности. Колломорфный пирит обычно замещается гетитом, гематитом или магнетитом. В трубах встречаются ковеллин, халькозин и борнит — типичные минералы зоны гипергенеза, образовавшиеся за счет замещения халькопирита. Появление этих минералов является неотъемлемой частью модели, предусматривающей взаимодействие гидротермальных труб и гидротермальных флюидов с морской водой [31, 33, 36]. Тем не менее, минералы — явные индикаторы гальмиролиза, наблюдаются не во всех палеогидротермальных трубах. В связи с этим, влияние гальмиролиза на формирование зональности труб может быть оспорено. К сожалению, оксидные и сульфатные минералы в александринских трубах пока не обнаружены. Пиритовые оболочки труб обычно замещены вторичными моносulfидами — халькопиритом или сфалеритом, содержащими существенные количества теннантита и галенита. Особенно много последних в наружной части оболочек и в каналах труб. Теннантит, содержащий окисленные формы мышьяка (As^{3+}), вполне может быть индикатором окислительных сред. Исчезновение теллуридов, неустойчивых в окислительных условиях, также может свидетельствовать об относительно высокой окисленности растворов, формировавших Александринское месторождение [13]. Явление сульфидизации теллуридов, связанное с нарастанием активности серы — характерная черта многих колчеданных месторождений Урала [16].

Пересчет имеющихся данных по активности серы на активность кислорода позволяет оценить интервал начальных значений $\text{Log } f\text{O}_2$ от -41.5 до -40.0 при температуре 200 °С [37]. Присутствие борнита в халькопиритовой зоне некоторых сфалеритовых труб свидетельствует о возрастании $\text{Log } f\text{O}_2$ до -36 . Именно этот интервал $\text{Log } f\text{O}_2$ фиксирует верхнюю границу устойчивости CH_4 по отношению к H_2CO_3 [6]. Начальная активность

кислорода при формировании большинства яман-касинских труб, рассчитанная по минимальной активности серы, была более низкой (рис. 6). Следовательно, во флюидах, формировавших Яман-Касинское месторождение, присутствовал CH_4 . Это подтверждается обилием в яман-касинских рудах органических веществ вместо кальцита [11, 13], широко представленного в рудах Александринского месторождения.

Таким образом, условия формирования александринских труб были более окислительными и менее кислотными по сравнению с условиями формирования палеогидротермальных труб месторождения Яман-Касы. Как упоминалось выше, трубы Александринского месторождения характеризуются более значительными псевдоморфными замещениями колломорфного пирита халькопиритом и сфалеритом. Процессы подобного замещения возможны в субнейтральных и субщелочных условиях при дефиците H_2S . В окислительных условиях при дефиците H_2S возможность фиксации металлов в виде сульфидов должна убывать в ряду по степени уменьшения халькофильности элементов (по Гольдшмидту): $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^+ - \text{Hg}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Pb}^{2+} - \text{Cd}^{2+} - \text{Bi}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{Zn}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$. Пирит замещался халькопиритом, сфалеритом или галенитом в соответствии с правилом Шермана: растворимая соль какого-либо металла может замещать сульфид любого, следующего в ряду за ним металла: $\text{Hg} - \text{Ag} - \text{Cu} - \text{Bi} - \text{Pb} - \text{Zn} - \text{Ni} - \text{Co} - \text{Fe} - \text{Mn}$ [19]. Таким образом, в условиях дефицита H_2S при формировании Александринского месторождения происходило повторное обогащение руд Zn и Cu .

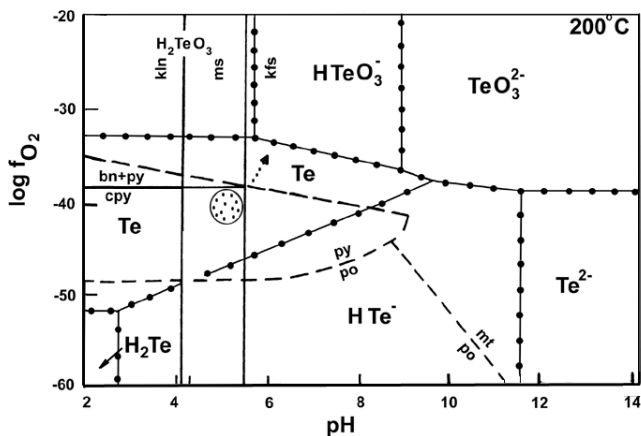


Рис. 6. Диаграмма устойчивости теллуридов и сульфидов в координатах рН — активность кислорода.

Заключение

Изучение минералогической зональности и типохимизма минералов палеогидротермальных труб Александринского месторождения позволяет сделать следующие выводы.

1. Появление минералогической и температурной зональности палеогидротермальных труб объясняется моделью взаимодействия «курильщиков» с холодными окислительными морскими водами.

2. По сравнению с палеогидротермальными трубами месторождения Яман-Касы (уральский тип), александринские трубы (баймакский тип) формировались при более высоких значениях рН, активностей серы, кислорода и углекислоты, при более низкой активности теллура и при дефиците CH_4 и H_2S .

3. Наблюдаются признаки почти полного замещения колломорфной пиритовой оболочки труб сфалеритом и халькопиритом. Такие взаимоотношения минералов могут возникать в условиях дефицита H_2S при формировании сульфидов из окисленных растворов. Предполагается, что значительная часть палеогидротермальных труб, обнаруженных в рудах Александринского месторождения, формировалась подобно современным «белым курильщикам».

Полученные данные открывают перспективы дальнейшего сравнения физико-химических условий формирования колчеданных месторождений уральского и баймакского типов.

Авторы благодарят В. В. Зайкова за ценные советы и замечания и помощь в сборе уникального каменного материала, Ж-Ж. Оржеваля и К. Беккера за содействие в выполнении анализов.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке РФФИ (проект № 98-05-64718) и проекта «MinUrals» INCO CORP. (№ ICA2-CT-2000-1-10001).

Литература

1. Бартон П. Б., Тулмин П. Фазовые отношения сфалерита в системе Fe–Zn–S // Термодинамика постмагматических процессов. М., 1968. С. 230—280.

2. Безмен Н. И., Еремин Н. И., Наразаули И. Г. и др. Пирит-халькопиритовый геотермометр: распределение кобальта // Геохимия. 1978. № 3. С. 384—389.
3. Буслаев Ф. П., Молошаг В. П., Исмагилов М. И., Колотов С. В. Зональность рудных тел и парагенетический анализ руд // Медноколчеданные месторождения Урала: Условия формирования. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. С. 105—119.
4. Викентьев И. В., Беленькая Ю. А., Агеев Б. И. Александринское колчеданно-полиметаллическое месторождение (Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42. № 3. С. 248—274.
5. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 574 с.
6. Еремин Н. И. Дифференциация вулканогенного сульфидного оруднения. М.: Изд-во МГУ, 1983. 256 с.
7. Зайков В. В., Масленников В. В. О придонных сульфидных постройках на колчеданных месторождениях Урала // ДАН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 181—184.
8. Зайков В. В., Масленников В. В., Зайкова Е. В. Вулканизм и металлоносные отложения островодужной системы Южного Урала. Екатеринбург, 1993. 146 с.
9. Злотник-Хоткевич А. Г. Модель формирования колчеданного оруднения в связи с явлениями субмаринного вулканизма // Рудообразование и генетические модели эндогенных рудных формаций. Новосибирск: Наука, 1988. С. 57—64.
10. Кадзивара И. Признаки сингенетического происхождения руд Куроко на руднике Саканаи // Вулканизм и рудообразование. М.: Мир, 1973. С. 163—168.
11. Леин А. Ю., Глуценко Н. Н., Осипов Г. А., Ульянова Н. В., Иванов М. В. Биомаркеры сульфидных руд современных и древних «черных курильщиков» // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 4. С. 525—528.
12. Масленников В. В. Литологический контроль медноколчеданных руд (на примере Сибайского и Октябрьского месторождений Урала). Свердловск: УрО РАН СССР, 1991. 139 с.
13. Масленников В. В. Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 1999. 348 с.
14. 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.
15. Масленников В. В., Херрингтон Р., Буслаев Ф. П., Стенли К. Самородный теллур, теллуриды и сульфотеллуриды в сульфидных трубах «черного курильщика» Яман-Касинского медно-цинково-колчеданного месторождения // Уральский минералогический сборник № 7. Миасс: ИМин РАН УрО, 1997. С. 53—67.
16. Молошаг В. П., Колотов С. В., Гуляева Т. Я. Новые данные о сульфидах меди и серебра в рудах колчеданных месторождений Урала //

Уральский минералогический сборник № 5. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. С. 223—231.

17. *Ракчеев А. Д.* Новые физико-химические методы изучения минералов, горных пород и руд. Справочник. М.: Недра, 1989. 230 с.

18. *Русинов В. Л.* Метасоматические процессы в вулканических толщах. М.: Наука, 1989. 214 с.

19. *Самама Ж-К.* Выветривание и рудные поля. М.: Мир, 1989. 448 с.

20. *Сахарова М. С., Калиткина М. А.* Изучение процессов образования теннантита и энаргита при нагревании халькопирит-арсенопиритовых руд. М.: Вестник МГУ (геология), 1970. № 6. С. 50—58.

21. *Сурин Т. Н.* Метасоматоз и колчеданное рудообразование (Верхнеуральский рудный район). Екатеринбург: УрО РАН, 1993. 103 с.

22. *Теленков О. С., Масленников В. В.* Автоматизированная экспертная система типизации кремнисто-железистых отложений палеогидротермальных полей Южного Урала. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. 200 с.

23. *Тесалина С. Г., Масленников В. В., Сурин Т. Н.* Александринское медно-цинково-колчеданное месторождение. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. 228 с.

24. *Тесалина С. Г., Масленников В. В., Трофимов О. В.* Особенности строения и состава залежи кластогенных руд Александринского медно-цинково-колчеданного месторождения // Уральский минералогический сборник № 3. Миасс: ИМин УрО РАН, 1994. С. 131—140.

25. Типохимизм минералов: Справочник / Под ред. *Л. В. Чернышевой*. М.: Недра, 1989. 560 с.

26. *Язева Р. Г.* О природе порфировых и обломочных пород, вмещающих Александринское медноколчеданное месторождение // Советская геология. 1967. № 12. С. 132—135.

27. *Язева Р. Г., Бочкарев В. Г.* Геология и геодинамика Южного Урала (опыт геодинамического картирования). Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 203 с.

28. *Afifi A. M., Kelly W. C., Essene E. J.* Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides: I. Thermodynamical data and calculated equilibria // *Econ. Geol.* 1988. V. 83. P. 377—394.

29. *Barton P. B. & Toulmin P.* Phase relations involving sphalerite in Fe–Zn–S system // *Econ. Geol.* 1966. V. 61. P. 815—849.

30. *Barton P.B. & Skinner B. J.* Sulfide mineral stabilities // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (H. L. Barnes, ed.; second edition). Wiley Interscience, New York, 1979. P. 278—403.

31. *Fouquet Y., Wafik A., Cambon P. et al.* Tectonic Setting and Mineralogical and Geochemical Zonation in the Snake Pit Sulfide Deposit (Mid-Atlantic Ridge at 23° N) // *Econ. Geol.* 1993. V. 88. P. 2018—2036.

32. *Goodfellow W. D., Franklin J. M.* Geology, mineralogy, and chemistry of sediment-hosted clastic massive sulfides in shallow cores, Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge // *Econ. Geol.* 1993. V. 88. P. 2037—2068.

33. *Graham U. M., Bluth G. J., Ohmoto H.* Sulfide-sulfate chimneys on the East Pacific Rise, 11° and 13° N latitude. Part I: Mineralogy and Paragenesis // *Can. Mineral.* 1988. V. 26. P. 487—504.

34. *Halbach P., Pracejus B.* Geology and mineralogy of massive ores from the Central Okinawa Trough, Japan // *Econ. Geol.* 1993. V. 88. P. 2210—2225.
35. *Hannington M. D. and Scott S. D.* Mineralogy and geochemistry of hydrothermal silica-sulfide-sulfate spire in the Caldera of Axial Seamount, Juan de Fuca Ridge // *Can. Mineral.* 1988. V. 26. P. 603—625.
36. *Haymon R. M.* Growth history of hydrothermal black smoker // *Nature.* 1983. V. 301. P. 695—698.
37. *Helgeson H. G.* Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures // *American journal of Science.* 1969. № 267. P. 729—804.
38. *Herrington R. J., Maslennikov V. V., Spiro B., Zaykov V. V., Little C. T. S.* Ancient vent chimney structures in palaeozoic massive sulphides of the Urals // *Modern ocean floor processes and the geological record.* London: Geological Society, Special Publications, 148, 1998. P. 241—258.
39. *Jaireth S.* Hydrothermal geochemistry of Te, Ag₂Te and AuTe₂ in epithermal precious metal deposits // *EGRU Contribution*, 1991. 37. P. 1—21.
40. *Juniper S. K., Jonasson I. R., Tunnicliffe V., Southward A. J.* Influence of a tube-building polyhaete on hydrothermal chimney mineralization // *Geology.* 1992. V. 20. P. 895—898.
41. *Murowchick J. B., Barnes H. L.* Marcasite precipitation from hydrothermal solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. P. 2615—2629.
42. *Murphy P. J., Meyer G. A.* A gold-copper association in ultramafic-hosted hydrothermal sulfides from the Middle-Atlantic Ridge // *Econ. Geol.* 1998. V. 93. P. 1076—1083.
43. *Oudin E., Constantinou G.* Black smoker chimney fragments in Cyprus sulphide deposits // *Nature.* 1984. V. 308. P. 349—353.
44. *Paradis S., Jonasson I. R., Le Cheminant G. M., Watkinson D. H.* Two zinc-rich chimneys from Plume Site, Southern Juan de Fuca Ridge // *Can. Mineral.* 1988. V. 26. P. 637—654.
45. *Scott S. D.* Small chimneys from Japanese Kuroko deposits // *In Seminars on Seafloor Hydrothermal Systems (R. Goldie, T. J. Botrill) Geosci. Can.,* 1981. 8. P. 103—104.
46. *Scott S. D. & Barnes H. L.* Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1972. V. 36. P. 1275—1295.
47. *Von Damm K. L.* Seafloor hydrothermal activity black smoker chemistry and chimneys // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.,* 1990. V. 18. P. 173—204.
48. *Zhang X. Spry.* Calculated of aqueous tellurium species, calaverite, and hessite at elevated temperatures // *Econ. Geol.* 1994. V. 89. P. 1152—1166.