

РЕКОНСТРУКЦИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ СУЛЬФИДООБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ КРАСНОВ И АШАДЗЕ (Срединно-Атлантический хребет)

Ю.В. Лаптев

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Котляго, 3, Россия*

Для исследованных образцов объектов субмаринных систем Краснов (16° с.ш.) и Ашадзе (13° с.ш.) в области Срединно-Атлантического хребта (САХ) проведена реконструкция физико-химических условий их образования на основе компьютерных расчетов с использованием равновесно-термодинамического подхода. В первом случае в учет была принята сфалерит-пирит-баритовая ассоциация, во втором — сфалерит-пиритовая. При проведенном расчетном моделировании состав сфалеритового твердого раствора, отвечающий неидеальному смешению ZnS и FeS, участвовал как параметр взаимосвязи с общим составом гидротермальной системы Fe—Zn—Ba—S—H₂O—NaCl—HCl в зависимости от температуры (200—300 °С) и заданного давления 100 бар.

По результатам расчетов прогнозируется, что при содержании железа в сфалерите на уровне 0.17—0.36 мас. % минимальные температуры образования равновесной ассоциации сфалерит—пирит—барит должны соответствовать интервалу 280—300 °С (объект Краснов). При повышении содержаний железа в сфалерите до 4.15—13.28 мас. % существование барита в исследованных системах становится невозможным, а температуры образования сфалерит-пиритовой ассоциации оказываются равными или выше 300 °С (объект Ашадзе).

Сфалерит, неидеальный твердый раствор, сульфидообразование, гидротермальные системы.

COMPUTER RECONSTRUCTION OF THE PHYSICO-CHEMICAL CONDITIONS OF SULFIDE FORMATION FOR THE KRASNOV AND ASHADZE HYDROTHERMAL SYSTEMS (Mid-Atlantic Ridge)

Yu.V. Laptev

Computer-based reconstruction of the physicochemical conditions of formation of the Krasnov (16° N) and Ashadze (13° N) submarine systems in the Mid-Atlantic Ridge (MAR) has been performed using the equilibrium-thermodynamic approach to study samples from these sites. In the first case, a sphalerite-pyrite-barite association was considered, and in the second case, a sphalerite-pyrite association. In the modeling conducted, the composition of the sphalerite solid solution corresponding to the nonideal mixing of ZnS and FeS was used as a correlation parameter with the total composition of the Fe—Zn—Ba—S—H₂O—NaCl—HCl hydrothermal system depending on temperature (200–300 °C) and a given pressure of 100 bar. The calculation results predict that at an iron content of 0.17–0.36 wt.% in sphalerite, the minimum formation temperatures of the equilibrium sphalerite–pyrite–barite association should correspond to the interval of 280–300 °C (Krasnov site). As the iron content in sphalerite increases to 4.15–13.28 wt.%, the occurrence of barite in the systems studied becomes impossible and the formation temperatures of the sphalerite–pyrite association become equal to or higher than 300 °C (Ashadze site).

Sphalerite, nonideal solid solution, sulfide formation, hydrothermal systems

ВВЕДЕНИЕ

Применение методов расчетного физико-химического моделирования при изучении природного гидротермального сульфидообразования представляется особенно перспективным к современным объектам на дне океана, когда первичные ассоциации минералов в наименьшей мере подвержены последующим процессам метаморфизма в масштабах геологического времени. Развитие гидротермальной системы в условиях контрастной зоны смешения глубинных разогретых флюидов с холодными океаническими водами определяет использование современных подходов в методологии расчетно-термодинамического моделирования. Общим положением таких построений служит необходимость учета пространственно-временной изменчивости процессов рудоотложения, когда помимо кинетических взаимоотношений требуется учет еще и динамики переноса вещества между отдельными участками геологической модели. В монографии Д.В. Гричук [Гричук, 2000] со ссылкой на [Крайнов и др., 1988] называет такой подход *равновесно-динамическим* моделированием. Примеры его применения для конкретных объектов

© Ю.В. Лаптев, 2015

DOI: 10.15372/GiG20150606

Срединно-Атлантического хребта (САХ) и Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) в широкой форме рассмотрены как в монографии [Гричук, 2000], так и ранее в статьях [Tivey, McDuff, 1990; Tivey, 1995].

При равновесно-динамическом моделировании основным слагающим элементом протекания общего процесса осаждения руд и их последующего метасоматоза является последовательность равновесных состояний, отвечающих принципу локального равновесия [Коржинский, 1969, 1979]. Именно с этой точки зрения нами поставлена задача определения физико-химических параметров (T , состав флюида) равновесного сосуществования сульфидно-сульфатной (пирит, сфалерит, барит) и сульфидной (пирит, сфалерит) ассоциаций для образцов с объектов Краснов и Ашадзе (САХ). Таким образом, данная реконструкция отвечает уровню «микромасштабов пространства и времени» [Мозгова и др., 2010], а также соответствует понятию «микрофация» [Масленникова, Масленников, 2007] по отношению к исследованным образцам, которые несут отпечаток равновесных условий их образования.

Методической основой предпринятого исследования служит использование состава сфалеритового твердого раствора $ZnS-FeS$ в качестве известного индикатора физико-химических условий колчеданного рудообразования [Barton, Toulmin, 1966; Бартон, Скиннер, 1970]. Суть моделирования заключалась в решении вычислительной задачи по определению состава растворов в системе $Fe-Zn-Ba-S-H_2O-NaCl-HCl$ при заданных $P-T$ -условиях в равновесии со сфалеритом, пиритом и баритом. Компьютерные расчеты выполнены с использованием программного комплекса HCh на базе термодинамических данных UNITHERM [Шваров, 2008]. Дополнительно была реализована возможность проведения расчетов с учетом неидеального состава сфалерита посредством специально разработанного нами модуля «ZnS_FeS» [Лаптев, Шваров, 2012] на базе модели Дельгадо и Солера [Delgado, Soler, 2005]. Состав сфалерита как фазы внутренней подсистемы $ZnS-FeS$ служил основным критерием соответствия результатов расчетов и природных данных. Рассмотрение возможностей такого подхода к гидротермальным образованиям Краснов и Ашадзе служит частным примером его применения.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Исследованы два образца со дна океана в области САХ, поднятых в пределах полей Краснов, 16° с.ш. в 2006 г. (рейс 28, обр. 1 — № 178-М-1) и Ашадзе, 13° с.ш. в 2003 г. (рейс 22, обр. 2 — № 1036). Образец 1 представлен плотным агрегатом черного цвета. Преобладают сфалерит, пирит и барит (рис. 1). Характерно наличие пустот, каналцев. Размер блоков сфалерита 200—400 мкм. Сфалерит находится в тесных срастаниях с баритом. Пирит в форме тетрагональных вкрапленников развивается внутри сфалеритовых зерен. Данные по содержаниям химических элементов в этих минералах, полученные с использованием рентгеноспектрального микроанализатора JEOL Flex Seam T566 в Институте геологии и минералогии СО РАН, представлены в табл. 1. Содержания железа в сфалерите низкие и отвечают интервалу 0.17—0.36 мас. %. В пересчете на стехиометрию $Zn_xFe_yS_z$ мольная доля FeS в составе сфалерита колеблется в диапазоне $X_{FeS} = 0.003-0.006$ ($\lg X_{FeS} = -2.51 \dots -2.20$).

Образец 2 представлен менее плотным по сравнению с обр. 1 агрегатом черного цвета с сильно развитыми межзерновыми пустотами (рис. 2). Сфалерит мелкозернистый с размером блоков около 100 мкм. Пирит преимущественно располагается вне зерен сфалерита. Барит не обнаруживается. Содержание железа в сфалерите повышенное: 4.15—13.28 мас. % Fe (табл. 2). В пересчете на мольную долю

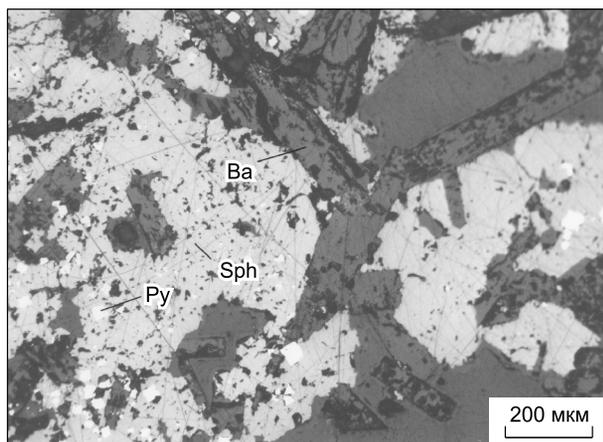


Рис. 1. Сфалерит, пирит и барит в обр. 1 (САХ, поле Краснов, обр. 178-М-1).

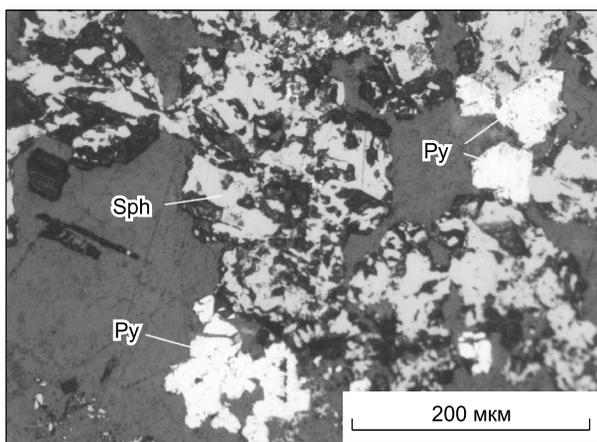


Рис. 2. Сфалерит и пирит в обр. 2 (САХ, поле Ашадзе, обр. 1036).

Таблица 1. **Содержания химических элементов в сфалерите, пирите и барите по данным микрорентгеноспектрального анализа (мас. %) в образце с поля Краснов**

Минерал	Fe	Zn	Cu	Ba	S	Сумма	Стехиометрия
Сфалерит	0.17	65.75	0.03	0.03	32.14	98.12	Zn _{1.003} Fe _{0.003} S
	0.36	65.81	0.04	0.04	32.59	98.84	Zn _{0.995} Fe _{0.005} S
	0.257	65.72	0.04	0.029	32.41	98.43	Zn _{0.992} Fe _{0.006} S
Пирит	46.83	0.64	0.02	0.09	53.30	100.88	Fe _{1.02} S ₂
	46.69	0.56	0.01	0.00	52.98	100.24	
	47.12	0.69	0.00	0.00	51.35	99.16	
Барит	0.00	0.11	0.00	64.08	32.06	96.25	(BaO) _{1.02} (SO ₃)
	0.02	0.01	0.00	65.02	33.21	98.26	
	0.00	0.09	0.01	65.05	33.50	98.65	

Примечание. Анализы барита выполнены по «оксидной» схеме с определением массовых содержаний MeO и SO₃.

Таблица 2. **Содержания химических элементов в сфалерите и пирите по данным микрорентгеноспектрального анализа (мас. %) в образце с поля Ашадзе**

Минерал	Fe	Zn	Cu	S	Сумма	Стехиометрия
Сфалерит	11.63	55.25	0.89	32.87	100.64	Zn _{0.825} Fe _{0.203} S
	9.58	57.48	0.60	32.81	100.47	Zn _{0.859} Fe _{0.168} S
	4.15	62.48	0.18	32.50	99.31	Zn _{0.943} Fe _{0.073} S
	13.28	53.73	0.88	32.95	101.84	Zn _{0.800} Fe _{0.231} S
Пирит	45.69	1.52	0.05	51.19	98.45	Fe _{1.02} S ₂
	44.14	1.81	0.10	50.88	96.92	
	46.64	0.59	0.03	52.25	99.51	
	46.24	0.87	0.02	51.68	98.81	
	45.67	1.03	0.04	52.37	99.11	

FeS это отвечает величинам $X_{\text{FeS}} = 0.073—0.231$ ($\lg X_{\text{FeS}} = -1.14 \dots -0.64$). Для обоих образцов характерно обогащение сфалерита и пирита медью в качестве основного элемента примеси. При этом содержание Cu в сфалерите из обр. 2 по сравнению с обр. 1 сильно повышается (от 0.03 до 0.89 мас. %, см. табл. 1 и 2).

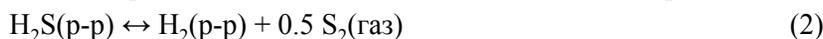
МЕТОДИКА КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Базовое равновесие, определяющее состав сфалерита в равновесии с пиритом, имеет вид



с константой $K_1 = 1/[x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} \times \gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} \times (f_{\text{S}_2})^{0.5}]$. В записи этой константы величины $x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ и $\gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ соответствуют мольной доле и коэффициенту активности FeS в составе твердого раствора ZnS-FeS. Величина f_{S_2} отвечает фугитивности серы в форме газа S₂. Константа K₁ зависит от температуры и давления. Таким образом, состав сфалерита является в общем случае функцией фугитивности серы, коэффициента активности $\gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$, температуры и давления.

Традиционно равновесие (1) используется для прогнозирования состава сфалерита при заданных температуре и давлении как функции фугитивности серы в «сухих» (безводных) системах [Barton, Toultin, 1966]. Применительно к задаче моделирования равновесий в гидротермальных системах нами впервые использована возможность комбинации уравнения (1) с дополнительным химическим равновесием



с константой $K_2 = (m_{\text{H}_2(\text{p-p})} / m_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})}) \cdot (f_{\text{S}_2})^{0.5}$. В записи этой константы величины $m_{\text{H}_2(\text{p-p})}$ и $m_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})}$ отвечают моляльности¹ растворенных водорода и сероводорода, f_{S_2} — фугитивность серы S₂(газ), так же как в уравнении (1). Совместное решение индивидуальных уравнений для равновесий (1) и (2)

¹ Далее дополнительно к обозначению концентрации растворенных компонентов в обычной шкале моляльности — m (моль/1 кг H₂O) для удобства записи малых числовых величин используется обозначение mmol — миллимоляльность, μmol — микромоляльность.

позволяет определять мольную долю FeS в сфалерите (при заданных температурах и давлениях) в форме уравнения:

$$x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} = [1 / (K_1 \times K_2 \times \gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sph}})] \times (m_{\text{H}_2(\text{p-p})} / m_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})}) \quad (3)$$

При этом должно выполняться условие совместимости величин $x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ и $\gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ по соответствующим уравнениям для модели неидеального твердого раствора ZnS-FeS [Delgado, Soler, 2005]. В наших расчетах это выполняется путем использования вычислительного модуля «ZnS_FeS» [Лаптев, Шваров, 2012]. Таким образом, по уравнению (3) мольная доля $x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ при изобарно-изотермических условиях является моновариантной функцией отношения $m_{\text{H}_2(\text{p-p})} / m_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})}$. Варьирование внутри закрытой системы концентраций $\text{H}_2(\text{p-p})$ и $\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})$ при заданных температуре и давлении позволяет выявить общие закономерности изменения состава сфалерита в конкретно выбранной системе, моделирующей ассоциацию сфалерит—пирит—барит. Выбор концентраций $\text{H}_2(\text{p-p})$ и $\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})$ в качестве факторов изменения состава сфалерита позволяет проводить прямое сопоставление расчетных и природных данных, поскольку, в отличие от фугитивности серы, они «напрямую» определяются аналитическими методами при отборе проб флюидов непосредственно в зоне образования сульфидов [Tivey, McDuff, 1990; Tivey, 1995].

ВЫБОР СОСТАВА СИСТЕМ ДЛЯ РАСЧЕТНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Было выполнено две серии расчетов с базисным элементным составом системы Fe—Zn—Ba—S— H_2O —NaCl—HCl. Исходный компонентный состав в этих сериях приведен в табл. 3. Серия 1 — моделирование условий сосуществования сфалерита, пирита и барита как прообраза минеральной ассоциации для гидротермальной системы локального участка поля Краснов. В этом варианте существования сульфидов и барита в качестве избыточных фаз заведомо принимаются условия, отвечающие одновременно присутствию растворенного сероводорода и сульфатной серы в соизмеримых количествах. На основе широко известных сведений из литературы [Краснов и др., 1992; Гричук, 2000; Богданов и др., 2006] было принято, что поставщиком сульфатной серы служила морская вода, а концентрация сероводорода определялась его глубинными источниками. Это обусловило принятие состава модельного водного раствора, эквивалентного составу морской воды, с приведенными в табл. 3 содержаниями NaCl и Na_2SO_4 . Концентрации HCl (варианты 1, 2, 3) подбирались опытным путем для получения равновесных значений pH в интервале 6.1—3.5. В качестве базисного был принят вариант 1 с наименее кислыми равновесными растворами. Варьируемым фактором служили концентрации растворенного H_2S , которые менялись от 10 mmol (340 мг H_2S /кг H_2O) до нуля, что полностью перекрывает диапазон литературных данных для субмаринных гидротермальных систем [Tivey, 1995; Гричук, 2000]. Кроме того, при допущении возможности проявления окисленного характера морской воды было исследовано влияние добавок в систему различных количеств растворенного кислорода — 1, 10 и 100 mmol O_2 (32, 320 и 3200 мг O_2 /кг H_2O).

Серия 2 — моделирование граничных условий образования барита в ассоциации сфалерит—пирит—барит с приложением к условиям для локальных участков объектов Краснов и Ашадзе. В этом случае при избыточных количествах пирита и сфалерита возможность образования барита лимитировалась содержанием растворенного BaCl_2 (1000 μmol — см. табл. 3). Это было сделано намеренно с целью

Таблица 3. Исходный состав системы для двух серий расчетов

Серия 1	Серия 2
Твердые фазы	
Пирит FeS_2 — 1 м Сфалерит ZnS — 1 м Барит BaSO_4 — 1 м	Пирит FeS_2 — 1 м Сфалерит ZnS — 1 м
Водный раствор	
NaCl — 0.5 м (17.75 г Cl^- /кг H_2O) Na_2SO_4 — 30 mmol (2.88 г SO_4^{2-} /кг H_2O) HCl — 1) 0.1; 2) 10; 3) 30 mmol	NaCl — 0.5 м (17.75 г Cl^- /кг H_2O) Na_2SO_4 — 30 mmol (2.88 г SO_4^{2-} /кг H_2O) H_2S — 10 mmol (340 мг H_2S /кг H_2O) HCl — 50 mmol BaCl_2 — 1000 μmol
Варьируемые факторы	
H_2S (p-p) — 10 mmol (340 мг H_2S /кг H_2O) до нуля O_2 (p-p) — 1—100 mmol O_2 (32—3200 мг O_2 /кг H_2O)	$\text{H}_2(\text{p-p})$ — 100—400 mmol (200—800 мг H_2 /кг H_2O)

дозирования содержаний сульфатной серы в системе только за счет состава морской воды. В данном варианте расчетов фактором варьирования служили концентрации $H_2(p-p)$. Их изменение в интервале 100—400 mmol обеспечивало переход от окисленного состояния системы (ассоциация пирит—сфалерит—барит) к восстановленному состоянию (ассоциация пирит—сфалерит). Значение исходной концентрации восстановленного сероводорода, так же как и в серии 1, было принято равной величине 10 mmol (340 мг H_2S на 1 кг H_2O). При выбранном составе системы содержания HCl , равные 50 mmol, обеспечивали значения pH на уровне 5.5.

Расчеты ограничены температурами 200, 250 и 300 °С, что соответствует принятому из литературы интервалу [Краснов и др., 1992; Гричук, 2000; Викентьев, 2004; Богданов и др., 2006]. Давление было принято равным 100 бар. Эта величина отвечает барическим условиям на глубине океана, не превышающей 1 км. В то же время считается [Наумов и др., 1971], что до значений $P = 1000$ бар варьирование этого фактора слабо влияет на гидротермальные равновесия. Это позволяет распространить результаты расчетов на реальный интервал гидростатических давлений на дне океана.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ СЕРИИ РАСЧЕТОВ 1 (СИСТЕМА КРАСНОВ)

Данные расчетов в этой серии по составу растворов, равновесных с пиритом, сфалеритом и баритом, приведены в табл. 4. При всех исходных количествах сероводорода содержания сульфатной серы независимо от температуры оказались практически равны исходным (около 30 mmol ΣSO_4^{2-}). Равновесные концентрации $H_2S(p-p)$ относительно исходных в основном повышаются, особенно существенно для расчетов без добавок сероводорода при увеличении температуры до 300 °С (до 3.9 mmol). Это обусловлено повышением собственной растворимости сульфидов (пирита и сфалерита) с ростом температуры. Таким образом, без введения дополнительного водорода $H_2(p-p)$ ассоциация пирит—сфалерит—барит равновесна со смешанным сульфатно-сульфидным раствором. Добавки кислорода $O_2(p-p)$ способствуют повышению отношения сульфат/сульфид за счет уменьшения равновесных концентраций сероводорода

Таблица 4. Содержания компонентов растворов, равновесных с пиритом, сфалеритом и баритом для температур 200, 250 и 300 °С ($P = 100$ бар) при изменении исходных концентраций $H_2S(p-p)$ и $O_2(p-p)$

Исходные концентрации, mmol		$H_2(p-p)$	$H_2S(p-p)$	ΣSO_4^{2-}	Fe	Zn	Ba	pH
		mmol			μmol			
200 °С								
$H_2S(p-p)$	10	0.0003	9.5	30.2	< 1	2	1.9	5.1
	1	0.0003	0.9	30.2	< 1	< 1	1.9	5.4
	0	0.0002	0.2	30.2	< 1	1	1.9	5.4
$O_2(p-p)$	1	0.00006	0.03	30.9	51	51	1.9	4.8
	10	0.00002	0.01	34.7	1698	1660	1.9	4.2
	100	0.00001	0.02	72.4	14791	23988	1.3	3.5
250 °С								
$H_2S(p-p)$	10	0.0026	9.4	30.2	< 1	3	1.4	5.5
	1	0.0020	1.6	30.2	< 1	1	1.4	5.6
	0	0.0016	1.0	30.2	< 1	2	1.4	5.6
$O_2(p-p)$	1	0.0009	0.6	30.9	1	10	1.4	5.3
	10	0.0003	0.1	35.5	347	1380	1.4	4.6
	100	0.0001	0.08	77.6	5370	24547	1.2	3.9
300 °С								
$H_2S(p-p)$	10	0.0155	11.2	30.9	< 1	4	0.8	6.1
	1	0.0115	4.6	31.6	< 1	4	0.8	5.6
	0	0.0110	3.9	31.6	< 1	5	0.8	6.0
$O_2(p-p)$	1	0.0091	3.5	31.6	< 1	8	0.8	5.8
	10	0.0036	1.0	37.2	11	355	1.0	5.3
	100	0.0013	0.6	83.2	407	19953	1.3	4.4

Примечание. Содержания сульфатной серы ΣSO_4^{2-} отвечают сумме концентраций сульфатной серы в индивидуальных формах SO_4^{2-} , HSO_4^- и $Na_2SO_4(p-p)$.

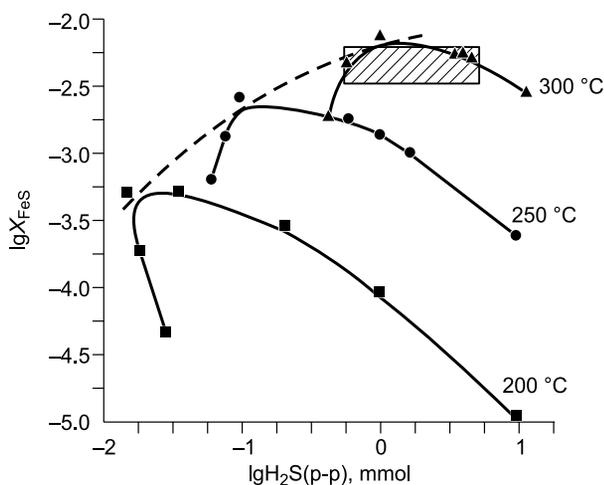


Рис. 3. Изотермические зависимости изменения мольной доли FeS в составе сфалерита ($\lg X_{\text{FeS}}$) в равновесии с пиритом и баритом для температур 200, 250 и 300 °С от концентрации растворенного сероводорода ($\lg H_2S(p-p)$, mmol).

Штриховая линия — изменение состава сфалерита в максимуме величины $\lg X_{\text{FeS}}$ при $t = 200, 250$ и 300 °С. Выделенная область составов сфалерита (заштрихованный прямоугольник) соответствует диапазону составов сфалерита в образце с рудопроявления Краснов с пиритом и баритом.

(минимальные содержания 0.01 mmol при 200 °С и 0.6 mmol при 300 °С). Во всех случаях за счет малых концентраций растворенного водорода отношение $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}$ низкое.

В области наибольших содержаний равновесных концентраций сероводорода слабая кислотность растворов ($pH = 5-6$) препятствует растворению пирита и сфалерита: концентрации железа меньше 1 μmol , концентрации цинка чуть выше — несколько μmol . Преобладающей формой растворенного железа служит его сульфатный комплекс FeSO_4° , а цинк находится в форме хлорокомплексов ZnCl^+ и ZnCl_2° . Добавление кислорода приводит к резкой интенсификации растворения сульфидов в указанных формах как за счет уменьшения концентраций сероводорода, так и значительного подкисления растворов. Концентрации бария в присутствии барита слабо зависят от условий изменения состава системы и варьируют в пределах 0.85—1.91 μmol . Возможными растворимыми формами бария служат Ba^{2+} и BaCl^+ .

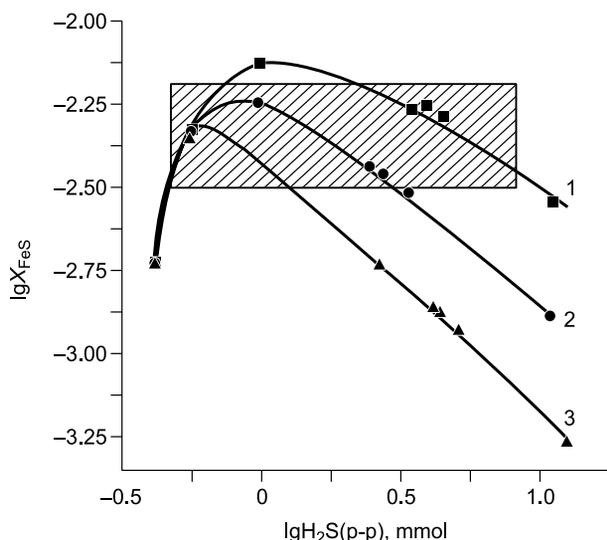
Положение и сложная форма изотермических зависимостей изменения мольной доли FeS в составе сфалерита от концентраций равновесного сероводорода (рис. 3) свидетельствуют о резком влиянии на них как температуры, так и исходного состава системы. Максимум величин X_{FeS} при каждой температуре расположен в области, отвечающей промежуточному состоянию исходных составов системы. В соответствии с уравнением (3), это отвечает достижению в точках перегиба кривых максимального отношения $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}$. С ростом температуры от 200 к 300 °С максимальные величины мольной доли FeS в сфалерите повышаются примерно в 10 раз от значений $\lg X_{\text{FeS}} = -3.3$ ($X_{\text{FeS}} = 0.0005$ или $C_{\text{Fe}} = 0.029$ мас. %) до $\lg X_{\text{FeS}} = -2.2$ ($X_{\text{FeS}} = 0.0063$ или $C_{\text{Fe}} = 0.346$ мас. %).

В рамках решения обратной задачи проведено графическое сопоставление результатов анализа состава сфалерита с локального участка поля Краснов (см. табл. 1) с результатами модельных расчетов (см. рис. 3). Очевидно, что относительно расчетных зависимостей диапазон содержаний железа в составе природного сфалерита ($\lg X_{\text{FeS}} = -2.51 \dots -2.20$ или $C_{\text{Fe}} = 0.17-0.36$ мас. %) может соответствовать только температуре чуть ниже 300 °С (вероятно, 280—300 °С). Уменьшение температуры до 200 °С должно приводить к десятикратному уменьшению величины X_{FeS} в равновесном с пиритом и баритом сфалерите.

Внутри этой же серии расчетов дополнительно исследовано влияние кислотности растворов на конечный состав системы при температуре 300 °С (см. варианты исходных составов 2 и 3 при изменении содержаний HCl, см. табл. 3). Положение и

Рис. 4. Расчетные зависимости изменения мольной доли FeS в составе сфалерита ($\lg X_{\text{FeS}}$) в равновесии с пиритом и баритом от концентрации растворенного сероводорода ($\lg H_2S(p-p)$, mmol) для температуры 300 °С при изменении исходного состава системы относительно содержаний HCl (кривые 1 — 0.1, 2 — 10, 3 — 30 mmol).

Выделенная область составов сфалерита (заштрихованный прямоугольник) соответствует диапазону составов сфалерита в образце с рудопроявления Краснов.

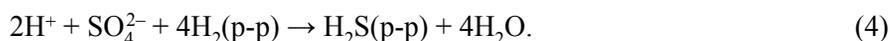


формы изотермических зависимостей величин мольной доли FeS в составе сфалерита относительно равновесных содержаний сероводорода при разных содержаниях HCl показаны на рис. 4. Очевидно, что добавки кислоты (кривые 2 и 3) относительно базового варианта (кривая 1) должны уменьшать содержание железа в сфалерите в максимуме кривых примерно в 1.4 раза на каждой изотерме в интервале $\lg H_2S(p-p)$, $mmol = -0.25 \dots +0.80$ ($0.56-6.3 mmol H_2S(p-p)$). Равновесные значения pH в максимуме кривых для взятых вариантов расчетов следующие: 1 — $5.8 \div 6.1$; 2 — $4.9 \div 5.3$; 3 — $4.3 \div 4.5$. Область составов природного сфалерита в обр. 1 с поля Краснов (см. рис. 3) в данном случае (см. рис. 4) распространяется также и на максимум кривой 2 для более низких значений pH.

Таким образом, по данным расчетов с учетом состава сфалерита ($C_{Fe} = 0.17-0.36$ мас. %), в ассоциации с пиритом и баритом воспроизводятся следующие температура и состав флюидов при образовании сульфидов и барита в обр. 1 с локального участка поля Краснов по модели преимущественного участия морской воды: $t = 280-300$ °C; $C_{NaCl} = 0.5$ m (17.75 г Cl⁻ /кг H₂O); $C_{SO_4} = 30$ mmol (2.88 г SO₄²⁻ /кг H₂O); C_{H_2} (p-p) — 0.01 mmol (20 мкг H₂ /кг H₂O); C_{H_2S} (p-p) — $5 \div 3$ mmol ($170 \div 96$ мг H₂S /кг H₂O); pH — $4.8 \div 5.8$.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ СЕРИИ РАСЧЕТОВ 2 (СИСТЕМЫ КРАСНОВ И АШАДЗЕ)

В этой серии расчетов добавление водорода определяет восстановление сульфат-иона из морской воды (табл. 5) согласно стехиометрии реакции



При взятой концентрации сульфата (30 mmol) в четыре раза большие исходные содержания водорода обеспечивают практически полный переход SO₄²⁻ в H₂S(p-p). Это приводит к существенному повышению содержаний сероводорода от минимальных величин 32 mmol при 200 °C до максимальных 288 mmol при 300 °C. При малых добавках водорода частичное восстановление сульфатной серы не препятствует образованию барита при умеренно повышенном сульфидно-сульфатном отношении $H_2S(aq)/\sum SO_4^{2-}$, которое отвечает величинам $20-90$. При повышении исходных концентраций m_{H_2} (p-p) до значений, равных или больших чем 120 mmol при всех температурах, возможность существования барита (с сохранением в растворах исходных содержаний бария — 1000 μmol) исчезает за счет превышения порога его растворимости. Умеренная кислотность растворов (pH = $4.9-6.4$) и высокое содержание сероводорода снижают растворимость пирита ($C_{Fe} < 1$ μmol). Железо при этом находится в растворе

Таблица 5. Выборочные данные по содержаниям компонентов растворов равновесных с пиритом (Py), сфалеритом (Sph) и баритом (Bar) для температур $200, 250$ и 300 °C ($P = 100$ бар) при изменении исходных концентраций H₂ (p-p)

Исходное содержание водорода $m_{H_2(p-p)}$, mmol	H ₂ (p-p)	H ₂ S(p-p)	$\sum SO_4^{2-}$	Fe	Zn	Ba	pH	Состав ассоциации
	mmol			μmol				
200 °C								
110	0.002	32	1.5	< 1	7.8	38	5.6	Py-Sph-Bar
118	0.005	30	0.1	< 1	7.4	589	5.9	Py-Sph-Bar
120	0.008	30	< 0.1	< 1	7.2	1000	5.9	Py-Sph
140	2.51	48	< 0.1	< 1	11.2	1000	5.7	Py-Sph
250 °C								
100	0.003	35	3.5	< 1	10.7	13	4.9	Py-Sph-Bar
120	0.035	31	0.1	< 1	8.5	813	6.2	Py-Sph-Bar
140	1.00	49	< 0.1	< 1	13.2	1000	6.0	Py-Sph
200	6.92	102	< 0.1	< 1	26.3	1000	5.6	Py-Sph
300 °C								
110	0.045	35	2.0	< 1	10.7	13	6.1	Py-Sph-Bar
120	0.093	36	0.4	< 1	10.7	66	6.4	Py-Sph-Bar
360	16.61	251	< 0.1	< 1	63.1	1000	5.8	Py-Sph
400	20.42	288	< 0.1	< 1	70.8	1000	5.7	Py-Sph

Примечание. Содержания сульфатной серы $\sum SO_4^{2-}$ отвечают сумме концентраций сульфатной серы в индивидуальных формах SO₄²⁻, HSO₄⁻ и Na₂SO₄(p-p).

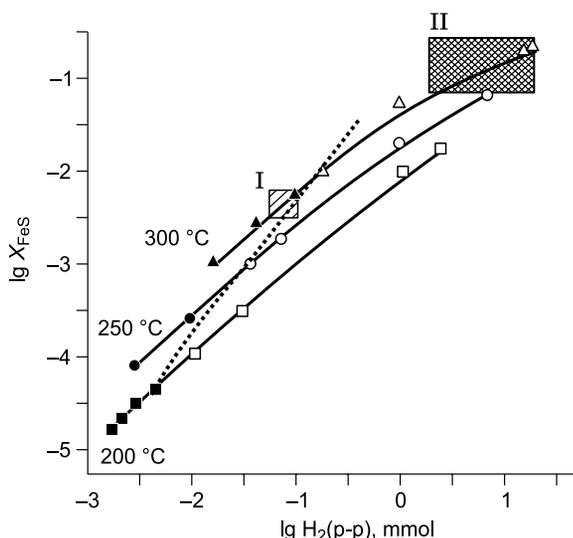


Рис. 5. Изотермические зависимости изменения мольной доли FeS в составе сфалерита ($\lg X_{\text{FeS}}$) для температур 200, 250 и 300 °С от концентраций растворенного водорода ($\lg H_2(\text{p-p})$).

Символы с заливкой соответствуют условиям сосуществования сфалерита, пирита и барита, символы без заливки — ассоциация сфалерита с пиритом без барита. Пунктирная линия — граница разделения этих ассоциаций. Заштрихованный прямоугольник I — область составов сфалерита в образце с рудопроявления Краснов в ассоциации с пиритом и баритом, прямоугольник II — то же, для сфалерита в образце с рудопроявления Ашадзе в ассоциации с пиритом без барита.

(300 °С). Увеличение концентраций цинка (по сравнению с расчетами для сульфатно-сульфидных растворов, см. табл. 4) является следствием преобладания его гидросульфидного комплекса при повышении содержаний сульфидной серы.

При каждой температуре происходит резкое повышение мольной доли FeS в составе сфалерита в зависимости от роста равновесных концентраций $H_2(\text{p-p})$ (рис. 5). Одновременно с увеличением температуры от 200 к 300 °С наблюдается перемещение границы исчезновения барита в сторону все больших величин X_{FeS} (от $\lg X_{\text{FeS}} = -4.5$ до $\lg X_{\text{FeS}} = -2.0$, или $C_{\text{Fe}} = 0.0023$ и 0.74 мас. % соответственно). По аналогии с процедурой совмещения состава сфалерита для локального участка поля Краснов с результатами модельных расчетов, представленных на рис. 3, расположение этой же области природных составов для ассоциации пирит—сфалерит—барит также не противоречит ее расположению вблизи расчетной изотермы для 300 °С.

Для обр. 2 с поля Ашадзе, в котором обнаружены только пирит и сфалерит, область составов твердого раствора ZnS-FeS со значительным содержанием железа ($\lg X_{\text{FeS}} = -1.14 \dots -0.64$, или $C_{\text{Fe}} = 4.15 \text{—} 13.28$ мас. %) может быть также отнесена только к данным расчетов для 300 °С (см. рис. 5). Таким образом, переход от пирит-сфалерит-баритовой к пирит-сфалеритовой ассоциации даже при одинаковой температуре неизбежно сопровождается повышением содержания железа в составе сфалерита.

По данным расчетов, в серии 2 применительно к системе Ашадзе с учетом содержаний железа в сфалерите в интервале 4.15—13.28 мас. % воспроизводятся следующие температуры и состав флюидов: $t = 300$ °С; $C_{\text{NaCl}} = 0.5$ m (17.75 г Cl⁻/кг H₂O; C_{SO_4} — отсутствует; $C_{H_2(\text{p-p})} = 16\text{—}20$ mmol (32—40 мг H₂/кг H₂O); $C_{H_2S(\text{p-p})} = 250\text{—}290$ mmol (8.5—10 г H₂S/кг H₂O); pH — 5.7—5.8

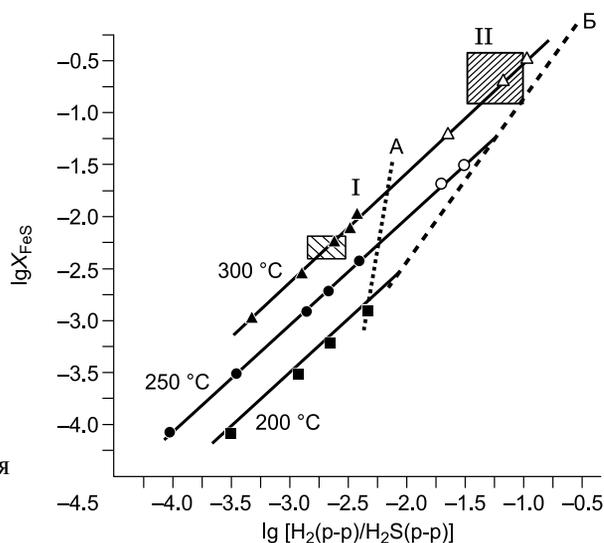
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В выполненных расчетах было определено влияние $H_2S(\text{p-p})$ и $H_2(\text{p-p})$ на состав сфалерита как самостоятельных регулируемых факторов системы. В то же время величина мольной доли FeS в сфалерите по уравнению (3) непосредственно зависит от отношения их концентраций $m_{H_2(\text{p-p})}/m_{H_2S(\text{p-p})}$. Это позволяет по всем точкам пространства проведенных расчетов для серий 1 и 2 построить *моновариантные* изобарно-изотермические зависимости в координатах $\lg x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} - \lg (m_{H_2(\text{p-p})}/m_{H_2S(\text{p-p})})$ (рис. 6). Очевиден практически линейный характер этих зависимостей при всех температурах. Повышение отношения $m_{H_2(\text{p-p})}/m_{H_2S(\text{p-p})}$ на порядок соответствует росту мольной доли $x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ также примерно на порядок. Влияние температуры в интервале от 200 к 300 °С отвечает существенному повышению содержания железа в сфалерите (примерно на порядок). Крутое восхождение линии А на этом рисунке, отвечающее переходу от ассоциации пирита с маложелезистым сфалеритом и баритом к ассоциации пирита с высокожелезистым сфалеритом (см. рис. 6), свидетельствует о том, что по сравнению с температурой влияние на этот процесс величины отношения $m_{H_2(\text{p-p})}/m_{H_2S(\text{p-p})}$ является преобладающим.

Для области существования пирита с высокожелезистым сфалеритом с повышенным отношением ($m_{H_2(\text{p-p})}/m_{H_2S(\text{p-p})}$) представляется важным определение предельных величин этого отношения. Для этого была предпринята процедура совмещения величин отношения $m_{H_2(\text{p-p})}/m_{H_2S(\text{p-p})}$ с данными по отношению $m_{\text{CO}_2(\text{p-p})}/m_{\text{CH}_4(\text{p-p})}$ как реальных компонентов гидротермальной системы. С этой целью с использованием программного комплекса NCh на базе данных UNITHERM [Шваров, 2008] в системе С—Н—О проведены дополнительные расчеты для определения равновесных концентраций $H_2(\text{p-p})$, от-

Рис. 6. Изотермические зависимости изменения мольной доли FeS в составе сфалерита ($\lg X_{\text{FeS}}$) для температур 200, 250 и 300 °С от отношения концентраций растворенных водорода и сероводорода ($\lg (H_2(p-p)/H_2S(p-p))$).

Символы с заливкой соответствуют условиям сосуществования сфалерита, пирита и барита, символы без заливки — ассоциация сфалерита с пиритом без барита. Линия А — граница разделения этих ассоциаций. Линия Б отвечает отношению $CH_4(p-p)/CO_2(p-p)$, равному единице. I, II — то же, что и на рис. 5.



вещающих отношению $m_{CO_2(p-p)} / m_{CH_4(p-p)} = 1$ для равновесия



При этих рассчитанных содержаниях $H_2(p-p)$ и принятой концентрации $H_2S(p-p)$, равной 5 mmol, оказалось возможным определить точки составов сфалерита, которые удовлетворяют величинам отношения $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}$, связанным с отношением $m_{CO_2(p-p)} / m_{CH_4(p-p)} = 1$ при каждой температуре. Таким образом, линия Б на рис. 6, проведенная по этим точкам, определяет составы сфалерита на каждой изотерме при заданном окислительно-восстановительном состоянии системы. Увеличение отношения $m_{CO_2(p-p)} / m_{CH_4(p-p)}$ (более окисленные флюиды) будет приводить к уменьшению отношения $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}$, тем самым способствуя снижению содержания железа в сфалерите на каждой изотерме. Полагаем, что величины $X_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ вдоль линии Б для отношения $m_{CO_2(p-p)} / m_{CH_4(p-p)} = 1$ можно воспринимать как максимально возможные при фиксированной температуре, поскольку, по имеющимся данным, содержание метана в подсистеме CO_2-CH_4 с мольной долей выше 50 % (отношения $m_{CO_2(p-p)} / m_{CH_4(p-p)} < 1$) маловероятно [Гричук, 2000; Богданов и др., 2006].

Нанесение составов сфалерита систем Краснов и Ашадзе на рис. 6 показывает их соответствие расчетным данным при температурах около 300 °С при величинах отношения $\lg(m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}) -2.5 \dots -2.9$ в первом случае и $-1.2 \dots -1.4$ во втором. Используемый прием по совмещению данных по системам $Fe-Zn-Ba-S-H_2O-NaCl-HCl$ и $C-H-O$ (см. выше) показывает, что для системы Краснов отношение $m_{CO_2(p-p)} / m_{CH_4(p-p)}$ очень высокое и соответствует чистому углекислотному флюиду (мольная доля метана в подсистеме $CO_2-CH_4 < 0.01$ %). Доля метана в такой же подсистеме для Ашадзе существенно выше и может достигать 5 %.

Представляет интерес сопоставить полученные расчетные данные по физико-химическим условиям рудообразования для систем Краснов и Ашадзе с фактическими измерениями температуры и состава рудообразующих флюидов на известных объектах Вент-4 (Восточно-Тихоокеанское поднятие) и Марк-1 (Срединно-Атлантический хребет) по данным из [Tivey, 1995]. Внутренние и средние зоны стенок этих построек сложены преимущественно халькопиритом, борнитом и изокубанитом. Пирит и сфалерит постоянно присутствуют в качестве дополнительных минералов. Данные по составу сфалерита не приводятся. Сведений о наличии барита не имеется. Присутствие пирита со сфалеритом без барита позволяет прогнозировать физико-химические условия образования сульфидов на Вент-4 и Марк-1 как приближенные к аналогичным параметрам для Ашадзе. Данные по составу рудообразующих флюидов приведены в табл. 6. Принятые в расчетах содержания хлорида и натрия в морской воде ($C_{Cl} = 0.50$ m, $C_{Na} = 0.56$ m) для образований Краснов и Ашадзе близки к данным фактических измерений в жерле курильщиков на Вент-4 и Марк-1. Это подтверждают имеющиеся представления о существенном вкладе океанической воды в формирование рудообразующего флюида. Содержания сульфатной серы SO_4^{2-} , водорода $H_2(p-p)$ и сероводорода $H_2S(p-p)$ служат индикаторами степени окисления флюидов. Наиболее окисленным представляется флюид для образования Краснов. Рассчитанные в нем содержания сульфатной серы ($C_{SO_4} = 31$ mmol) при малых концентрациях водорода ($C_{H_2(p-p)} = 0.01-0.04$ mmol) относительно концентраций сероводорода ($C_{H_2S(p-p)} = 4-35$ mmol) соответствуют низкому отношению $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}$ с величиной его логарифма $-2.5 \dots -2.9$. Одновременно расчетное содержание железа в сфалерите для температуры 300 °С оказывается минимальным и соответствует величине $\lg X_{\text{FeS}} = -2.51 \dots -2.20$, или $C_{Fe} = 0.17-0.36$ мас. % (см. выше).

Таблица 6. Данные по составу морской воды, а также составы рудообразующих флюидов по результатам расчетов (Краснов, Ашадзе) и фактических измерений (Вент-4, Марк-1 — [Tivey, 1995]) для $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Объект	Cl	Na	SO ₄	H ₂ (p-p)	H ₂ S(p-p)	Fe	Zn	Ba	pH	lg (m _{H₂(p-p)} / m _{H₂S(p-p)})
	C, m		C, mmol			C, μmol				
Морская вода	0.54	0.46	28	—	—	—	—	—	7.8	—
Краснов	0.50	0.56	31	0.01—0.04	4—35	< 1	100	1	5.3	-2.5...-2.9
Ашадзе	0.50	0.56	0	2—20	50—290	< 1	40	1000	5.9	-1.2...-1.4
Вент-4	0.56	0.47	0	0.44	8.0	6470	105	10	4.1	-1.3
Марк-1	0.56	0.51	0	2.0	5.9	2180	50	—	4.1	-0.5

Примечание. Знак прочерка обозначает отсутствие данных.

По данным этой же табл. 6, отсутствие сульфатной серы, повышенные содержания растворенного водорода во флюидах характерны для ассоциации пирита со сфалеритом без барита для образований Ашадзе ($C_{\text{H}_2(\text{p-p})} = 2\text{—}20\text{ mmol}$ — по расчетам), Вент-4 и Марк-1 (0.44—2.0 — фактические измерения). Данные измерений величин $C_{\text{H}_2(\text{p-p})}$ не противоречат результатам его более поздних определений в области гидротермального поля Хуан-де-Фука (Тихий океан — 47 °C с.ш., 129 °C з.д.) с использованием специально созданного электрода на основе керамики ZrO₂ с добавками 9 % Y₂O₃ [Ding et al., 2001]. В данном случае величины $C_{\text{H}_2(\text{p-p})}$ при температуре флюидов внутри жерла курильщиков 300—350 °C оказались равными 0.72 mmol. Все измеренные значения концентраций растворенного водорода (0.44—2.0 mmol) чуть ниже интервала расчетных концентраций $C_{\text{H}_2(\text{p-p})}$ для образования пирита со сфалеритом на Ашадзе (2—20 mmol).

Данные измерений концентраций растворенного сероводорода $C_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})}$ (см. табл. 6) на Марк-1 (5.9 mmol) и Вент-4 (8.0 mmol), а также дополнительные сведения для Хуан-де-Фука (17.3 mmol) [Ding et al., 2001] оказываются ниже расчетных величин для Ашадзе (50—290 mmol). При показанном соотношении результатов измерений и расчетов величин $C_{\text{H}_2(\text{p-p})}$ и $C_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})}$ значения логарифмов их отношения $m_{\text{H}_2(\text{p-p})} / m_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})}$ в обоих случаях сближаются: -0.5 — Марк-1, -1.3 — Вент-4, -1.4 — Хуан-де-Фука и -1.2...-1.4 — Ашадзе. С учетом принятой методики по определению взаимосвязей концентраций H₂(p-p), H₂S(p-p), состава сфалерита и температуры (см. выше) это позволяет прогнозировать образование сфалерита на объектах Вент-4 и Хуан-де-Фука при реальной температуре 300 °C с такими же величинами содержания железа, как и на Ашадзе ($C_{\text{Fe}} = 4.15\text{—}13.28\text{ мас. \%}$). На Марк-1 при более высоком отношении $m_{\text{H}_2(\text{p-p})} / m_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})}$ сфалерит должен быть обогащен железом в большей степени.

Можно отметить, что и на других глубоководных объектах, выявленных, в частности, при исследовании марганцевого рудообразования в области подводного хр. Витязь на Тихоокеанском склоне Курильской островной дуги наблюдается взаимосвязь содержания сероводорода, водорода и метана в газогидротермальных источниках [Астахова, Леликов, 2013].

Металлоносность флюидов в отношении Fe, Zn и Ba определяется растворимостью сульфидов и барита (см. табл. 6). Относительно железа наблюдается явное несоответствие расчетных и измеренных концентраций, когда во флюидах из жерла курильщиков (Вент-4, Марк-1) величины C_{Fe} выше более чем на 3 порядка данных по результатам расчетов (Краснов, Ашадзе). Расчетные содержания цинка оказываются близкими к измеренным и варьируют в пределах 40—105 μmol. Контрастное различие наблюдается для концентраций бария. В случае присутствия барита (Краснов) расчетная величина C_{Ba} , отвечающая растворимости BaSO₄, принимает минимальные значения (1 μmol) и повышается до 1000 μmol при его отсутствии (Ашадзе). Превышение концентраций бария (10 μmol) относительно растворимости барита происходит и для флюидов на Вент-4. Судя по описанию минералогической зональности, на этом образовании [Tivey, 1995] во внутренних и промежуточных зонах сульфаты, в том числе и барит, не обнаруживаются.

Превышение измеренных концентраций железа относительно их расчетных значений, очевидно, служит показателем проявления кинетических особенностей процессов рудоотложения. При высокой скорости переноса избыточных количеств вещества в жерле курильщиков ограниченная скорость диффузии растворенных компонентов в стенках построек создает благоприятные условия для глубокого осаждения компонентов флюидов в форме сульфидов и сульфатов. Этот известный факт неоднократно обсуждается с точки зрения ограничений по возможности применения расчетного моделирования на основе термодинамики равновесных процессов к выявлению физико-химических параметров рудообразующих процессов (см. выше при постановке задачи исследования со ссылкой на [Гричук, 2000]).

Также следует заметить, что полученные результаты на основе моделирования равновесий твердого раствора сфалерита (структурная примесь железа в составе FeS—ZnS) с водным раствором как

фундаментальной основы для описания природных процессов могут быть скорректированы в соответствии с новыми выявленными эффектами в химизме гидротермальных процессов. В частности, дополнительно к использованному приему предлагается учитывать валовые коэффициенты распределения элементов примесей, которые отвечают выявленной в экспериментах возможности образования их собственных микрофазовых и поверхностных образований [Таусон и др., 2014].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предпринятое нами расчетное моделирование равновесных условий совместного существования сфалерита, пирита и барита в сопоставлении с данными по природным объектам на дне мирового океана позволяет показать возможности рассмотренного подхода к расшифровке химизма гидротермальных процессов и обосновать главные физико-химические факторы образования исследуемой сульфидно-сульфатной ассоциации.

Моновариантные изотермические зависимости мольной доли FeS в твердом растворе ZnS-FeS от отношения $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}$ могут служить в качестве опорных функций для решения обратной задачи по определению отношения концентраций растворенных во флюиде водорода и сероводорода при известном составе сфалерита. В данном случае отношение $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}$, связанное с фугитивностью серы f_{S_2} по уравнению (2), представляется более удобным универсальным параметром для гидротермальных систем. Крутое восхождение кривых логарифма мольной доли FeS в составе сфалерита относительно логарифма отношения $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}$ (см. рис. 6) позволяет использовать эти зависимости для задач геотермометрии, когда по известному составу сфалерита можно прогнозировать возможный температурный интервал его образования. Одновременно по составу минеральных ассоциаций (сфалерит, пирит, барит или сфалерит, пирит) можно выявить характерные для них диапазоны отношений $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}$.

Повышение степени восстановления флюидов служит наиболее важным фактором исчезновения барита в ассоциации со сфалеритом и пиритом. Растворение барита должно происходить в широком диапазоне температур (200—300 °C) уже при изменении логарифма отношения $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}$ всего на 0.5 единиц (от -2.25 до -1.75, см. рис. 6). С этой точки зрения смешивание океанической воды с ювенильными флюидами является важным геохимическим барьером, который отвечает резкой смене физико-химических условий при формировании сульфидно-сульфатной зональности в океанических постройках.

По результатам расчетного моделирования очевидно, что при совместном нахождении сфалерита, пирита и барита низкие содержания железа в сфалерите ($C_{Fe} = 0.17—0.36$ мас. %) служат критерием возможности их равновесного образования в гипогенных условиях при температурах около 300 °C во флюиде со слабой степенью восстановления (логарифм отношения $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)} < -2.5$, см. рис. 6). К такому типу образований следует отнести исследованные образцы в поле Краснов. Повышенные содержания железа в сфалерите ($C_{Fe} = 4.15—13.28$ мас. %) при его равновесии с пиритом (барит отсутствует) должны соответствовать высокой степени восстановления флюида (логарифм отношения $m_{H_2(p-p)} / m_{H_2S(p-p)}$ соответствует интервалу величин -0.5...-1.4). При этом доля метана от углекислоты для этих условий отвечает «разумному» пределу (не более 0.5) только при температурах не ниже 300 °C (см. рис. 6). Восстановительные условия образования сфалерита с высоким содержанием железа и пирита соответствуют параметрам гидротермальных процессов для описанных образцов с Ашадзе, Вент-4 и Марк-1.

Благодарим за предоставленные образцы и знакомство с рукописью статьи сотрудников ВНИИ Океанологии Г.А. Черкашова и Т.В. Степанову, а также сотрудников ИГМ СО РАН А.С. Борисенко, Г.П. Широнососу, В.О. Гимона за сделанные замечания и оценку работы.

Исследования выполнены при поддержке грантов РФФИ 09-05-00862, 10-05-00747, 13-05-00478.

ЛИТЕРАТУРА

Астахова Н.В., Леликов Е.П. Особенности железомарганцевого рудообразования на подводном хребте Витязя (Тихоокеанский склон Курильской островной дуги) // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (5), с. 676—686.

Бартон П.Б., Скиннер Б.Дж. Устойчивость сульфидных минералов // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., Мир, 1970, с. 211—285.

Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. Гидротермальный рудогенез океанского дна. М., Наука, 2006, 527 с.

Викентьев И.В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М., Научный мир, 2004, 344 с.

Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М., Научный мир, 2000, 304 с.

Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М., Наука, 1969, 111 с.

Коржинский Д.С. Условно-стационарные системы // Записки ВМО, 1979, т. 108, № 5, с. 522—523.

Краснов С.Г., Черкашов Г.А., Айнемер А.И., Гринваль Э.Ф., Гричук Д.В., Давыдов М.П., Порошина И.М., Степанова Т.В., Судариков С.М., Бочек Л.И., Даценко В.А., Дубинин Е.П., Ельянова Е.А., Заири Н.М., Колосов О.В., Миронов Ю.В., Попов В.Е., Андреева И.А., Ваганов П.А., Герман Н.Е., Гуревич Н.И., Крейтер И.И., Маслов М.Н. Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана. СПб., Недра, 1992, 278 с.

Крайнов С.Р., Шваров Ю.В., Гричук Д.В., Добровольский Е.В., Соломин Г.А., Борисов М.В., Рыженко Б.Н., Матвеева Л.И., Лялько В.И., Швец В.М. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М., Недра, 1988, 254 с.

Лаптев Ю.В., Шваров Ю.В. Использование неидеальных термодинамических моделей сфалерита и пирротина в компьютерном моделировании гидротермальных систем // Геология рудных месторождений, 2012, т. 54, № 4, с. 360—369.

Масленникова С.П., Масленников В.В. Сульфидные трубы палеозойских «черных курильщико» (на примере Урала). Екатеринбург — Миасс, УрО РАН, 2007, 312 с.

Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Степанова Т.С., Черкашов Г.А., Успенская Т.Ю. Сульфидно-оксидные ассоциации минералов как показатель режима серы и кислорода в современных подводных колчеданах // Новые данные о минералах. М., 2010, вып. 45, с. 91—100.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971, 240 с.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Акимов В.В., Липко С.В., Смагунов Н.В., Пархоменко И.Ю. Микроэлементы как индикаторы физико-химических условий минералообразования в гидротермальных сульфидных системах // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (5), с. 687—706.

Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows // Геохимия, 2008, № 8, с. 898—903.

Barton P.B. Jr., Toulmin P. III. Phase relations involving sphalerite in the Fe—Zn—S system // Econ. Geol., 1966, v. 61, № 5, p. 815—849.

Delgado J., Soler A. An integrated thermodynamic mixing model for sphalerite geobarometry from 300 to 850 °C and up to 1 GPa // Geoch. Cosmochim. Acta, 2005, v. 69, № 4, p. 995—1006.

Ding K., Seyfried W.E., Tivey M.K., Bradley A.M. In situ measurement of dissolved H₂ and H₂S in high-temperature hydrothermal vent fluids at the Main Endeavour Field, Juan de Fuca Ridge // Earth Planet. Sci. Lett., 2001, v. 186, p. 417—425.

Tivey M.K. The influence of hydrothermal fluid composition and advection rates on black smoker chimney mineralogy: Insights from modeling transport and reaction // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, v. 59, № 10, p. 1933—1949.

Tivey M.K., McDuff R.E. Mineral precipitation in the walls of black smoker chimney: a quantitative model of transport and chemical reaction // J. Geophys. Res., 1990, v. 95, p. 12617—12637.

*Рекомендована к печати 11 июня 2014 г.
В.Н. Шарповым*

*Поступила в редакцию
29 января 2014 г.*