Геология
Geology

УДК 550.41.553.3 (491.4)

ГЕОХИМИЯ РУДООБРАЗУЮЩИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДОВ МИРОВОГО ОКЕАНА

С.М.СУДАРИКОВ, *д-р геол.-минерал. наук, профессор, sergei_sudarikov@mail.ru*
М.В. ЗМИЕВСКИЙ, *аспирант, zmii1391@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Анализируются наиболее полные результаты изучения геохимии гидротермальных рудообразующих растворов в русских и международных экспедициях на глубоководных гидротермальных полях Мирового океана. В зоне разгрузки флюидов формируются растворы как с высокой, так и с пониженной относительно морской воды минерализацией. Положительная корреляция рудных компонентов с хлорид-ионом и отрицательная – с величиной pH может свидетельствовать о переносе компонентов в кислых гидротермальных растворах в форме хлоридных комплексов. Сероводород связан значимой положительной зависимостью с металлами, что говорит о восстановительных условиях, формирующихся в рудоносных гидротермальных растворах. Это подтверждается и тесной связью рудных компонентов с водородом. Перенос металлов преимущественно в форме хлоридных комплексов при высокой температуре раствора подтверждается результатами проведенного нами термодинамического моделирования. Метан характеризуется отрицательной зависимостью от температуры и концентраций рудных компонентов, связан положительной зависимостью с pH и отрицательной – с сероводородом. Каждая из наблюдаемых зависимостей может свидетельствовать против абиогенной теории поступления метана в гидротермальные растворы. Для поисков новых рудных залежей и организации геохимического мониторинга при освоении уже открытых месторождений наиболее перспективны следующие геохимические показатели: Eh, pH, концентрации Cl, Fe, Mn, H_2S, CO_2, H_2 и, возможно, CH_4.

***Ключевые слова*:** гидротермальный раствор, рудообразование, Мировой океан, геохимический мониторинг.

Введение. Глубоководные полиметаллические сульфиды (ГПС), формирующиеся из гидротермальных растворов на дне Мирового океана (далее Океана), были открыты в 1978 г. [2, 4]. Систематическое изучение ГПС в нашей стране началось в 1985 г. во ВНИИ-Океангеология сначала в пределах Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП), а затем в северной части Срединно-Атлантического хребта (САХ) [2, 5, 6]. В экспедиционных и лабораторных исследованиях принимали участие специалисты ряда научных организаций России, в том числе Горного университета (Санкт-Петербург).

Новым импульсом для изучения ГПС явилось обнаружение в Западно-Тихоокеанской переходной зоне от океана к континентам крупных скоплений ГПС с высокими содержаниями Cu, Zn, Pb, Au и Ag: рудные поля Джейд в желобе Окинава и Санрайз в хр. Идзу-Бонино (к югу от Японии); крупное рудное поле ПАКМАНУС в Новогвинейском море, к востоку от о. Новая Гвинея; огромное количество рудопроявлений вдоль внешнего края островной дуги Табар – Фени, в окраинном Северо-Фиджийском море; в бассейне Лау, в пределах островной дуги Тонга – Кермадек, и южнее, вблизи о. Новая Зеландия [10, 14, 15].

Находки богатых глубоководных сульфидных руд в районе Новогвинейского моря привлекли к себе внимание лидеров горнорудного дела – международной коммерческой компании «Nautilus Minerals Inc.» и государственной компании «Neptune Minerals Ltd». В пределах рудного поля ПАКМАНУС проведены детальные геологические и геофизические работы с применением бурения. Выявлено несколько крупных рудных тел под названием Solwara 1, 2, 3 и т.д., при средних содержаниях Cu 7,6 %, Zn 8,3%, Ag 258 г/т, Au 17,3 г/т [11]. Ведется подготовка добычи: разработаны добычное судно, агрегат сбора руды и схема ее доставки в ближайший портовый пункт Рабаул на о. Новая Британия. Первоначально намеченные сроки (2009-2010 годы) выдачи товарной продукции на мировой рынок были сорваны из-за мирового экономического кризиса, но компания не отказалась от своих намерений продолжить разведочные работы, назначив новый срок реализации готовой продукции – 2013-2015 годы. В числе организаций – инвесторов этого мероприятия крупнейшие горнорудные компании мира («Teck Cominco Ltd», «Anglo American»), в том числе и российский холдинг «Металлоинвест» Алишера Усманова, вклад которого оценивается в 22,4 % от общих капиталовложений при уже затраченных на начало 2011 г. – 350 млн долларов.

Сложившаяся ситуация вокруг проблемы ГПС привела к форсированному составлению международно-правовой основы для заявок стран мира в Международный орган по морскому дну (МОМД). В 2010 г. на 16-й сессии МОМД были приняты «Правила поиска и разведки полиметаллических сульфидов в международном районе морского дна». Коллективом ВНИИОкеангеология (Санкт-Петербург) совместно с Полярной экспедицией (г. Ломоносов) подготовлена «Заявка на утверждение плана работы по разведке полиметаллических сульфидов для получения контракта», одобренная на 17-й сессии МОМД. На базе заявки МОМД составлен контракт на проведение разведки в течение 15 лет, подписанный руководством Минприроды РФ в мае 2012 г. В октябре 2012 г. между Российской Федерацией и МОМД ООН этот контракт был подписан. В итоге Россия стала обладательницей эксклюзивных прав на изучение и дальнейшее освоение месторождения ГПС в пределах российского разведочного района (РРР–ГПС) в Срединно-Атлантическом хребте (12°48′36″–20°54′36″с.ш.).

Выполнение работ по данному контракту требует повышения эффективности поисковых и оценочных работ. Для этого, в частности, необходимо переосмыслить существующие представления о формировании гидротермальных рудообразующих растворов с учетом многочисленных новых данных по результатам гидрохимического опробования последних лет.

Авторы статьи принимают участие в работах, сопровождающих выполнение контракта, занимаясь разработкой и совершенствованием гидрогеохимических методов поисков активных гидротермальных полей на океанском дне. В представляемой статье, являющейся частью исследования, использованы данные авторов, полученные в русских и международных экспедициях [2, 5, 6, 8], а также все доступные литературные данные по составу опробованных субмаринных источников гидротермальных районов Океана [2, 5, 6, 8, 9, 12, 13, 16]. В специально созданной базе геохимических данных рассматривалось 525 первичных анализов минеральной и газовой составляющей гидротермальных растворов. Для различных видов регрессионного и корреляционного анализа наряду с первичными анализами использовались расчетные данные, которые в мировой литературе принято называть «end members». Достоверность полученных результатов обеспечивалась представительностью выборок (в среднем около 70 переменных).

Основные районы современной гидротермальной деятельности. К настоящему времени открыто более 450 гидротермальных полей в различных районах Океана. Известные проявления активной гидротермальной разгрузки на океанском дне приурочены к рифтовым зонам, входящим в систему срединно-океанических хребтов, активным океаническим окраинам островодужного типа, отвечающим соответственно дивергентным и

конвергентным границам крупных литосферных плит и областям внутриплитного вулканизма [1-6, 12, 13, 16].

В районах быстрого и сверхбыстрого спрединга (до 18 см/год) на ВТП высокотемпературные гидротермы распространены в узких (до 1 км, реже до 2 км) вершинных частях осевых линейных вулканов, обычно внутри осевых кальдер, где они связаны с цепочками лавовых озер, маркирующих крупные эруптивные трещины. Характерные проявления гидротермальной активности («черные курильщики», облака «дыма», скопления живых организмов) обычно хорошо коррелируют с возрастом лав. Вблизи вершин приосевых (в пределах 70-100 км от оси рифта) вулканов центрального типа непосредственно наблюдались низкотемпературные гидротермы. В пределах этих структур на расстояниях до 20 км от оси встречены массивные сульфидные руды, что говорит о внеосевой высокотемпературной гидротермальной деятельности [2].

Рудообразующие гидротермы опробованы также в осевой части хр. Хуан-де-Фука с умеренными (6 см/год) скоростями спрединга и в рифтовых долинах медленноспрединговых (менее 4 см/год) хребтов – САХ, Эксплорер и Горда в его южной части. На Галапагосском поднятии (5 см/год) низкотемпературные гидротермы разгружаются в настоящее время как в рифтовой долине, где обнаружены сульфидные залежи, так и вне ее, в 18-25 км от оси [2, 3].

В бассейнах межконтинентальных и внутриконтинентальных рифтовых зон, лежащих на продолжениях океанических (Калифорнийский залив и Красное море), – развита своеобразная гидротермальная деятельность. Гидротермы опробованы в уникальной обстановке шельфового бассейна Губбат-аль-Хараб (Аденский залив), в месте выхода ответвления океанического рифта на континент [1-3, 13, 16].

В областях океанических окраин большинство гидротерм связано с двумя типами тектонических обстановок: островодужными и тыловодужными (междугового рифтогенеза). К первому типу обстановок относятся гидротермальные проявления Курильской, Марианской, Новогебридской дуг в Тихом океане, Липарской и Эллинской дуг в Средиземном море, ко второму – высокотемпературные гидротермы Марианского трога, трога Лау и других [2, 3, 10, 13-16].

В пределах океанических плит гидротермальные проявления встречаются относительно редко, возможно, в силу малой изученности обстановок этого типа. Наибольшей известностью пользуется гидротермальное поле вулкана Лоихи, маркирующего современное положение «горячей точки», сформировавшей Гавайские острова [2, 5].

Особенности состава субмаринных гидротерм. Общая минерализация растворов, обычно контролируемая концентрацией хлорид-иона, в большинстве случаев близка к минерализации морской воды. Среди высокотемпературных растворов (> 200 °С) встречаются заметно разбавленные (в 2-3 раза), до слабых рассолов, значительно превышающих соленость морской воды. Эти наблюдения отражаются на характере регрессии концентрации хлорид-иона от температуры при незначительном положительном тренде (рис.1), что свидетельствует о неоднозначном влиянии температуры гидротермальных растворов на изменение их хлорности.

Максимальная температура, измеренная в источниках гидротермальных полей, близка к 420 °С, а концентрации Mg и сульфат-иона в высокотемпературных растворах резко понижены и часто близки к аналитическому нулю.

Современные представления о формировании океанских терм, базирующиеся на результатах многочисленных экспериментальных исследований и модельных расчетов, приводят к выводу об образовании в недрах гидротермальных систем бессульфатных и лишенных магния вод «end members» – конечных гидротермальных растворов, исходных для всех опробуемых на поверхности дна горячих источников [5, 6, 12, 13, 16]. Для сопоставления состава гидротермальных растворов различных участков и исключения влияния разбавле-

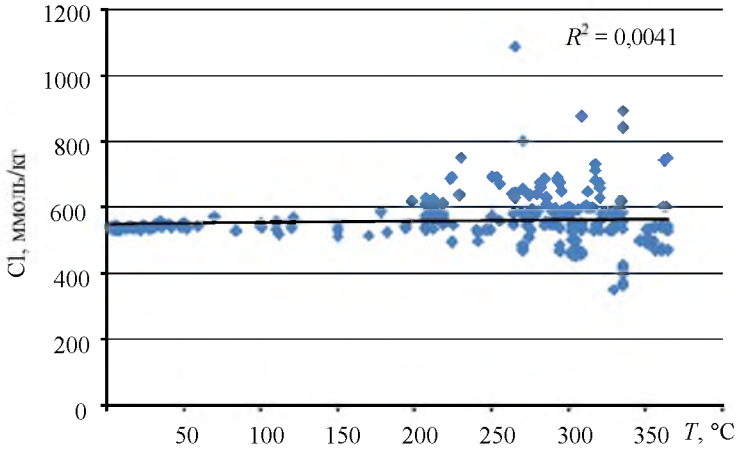


Рис.1. Зависимость концентрации хлорид-иона от температуры по данным опробования гидротермальных растворов Океана без пересчета на конечные гидротермальные растворы (КГР)

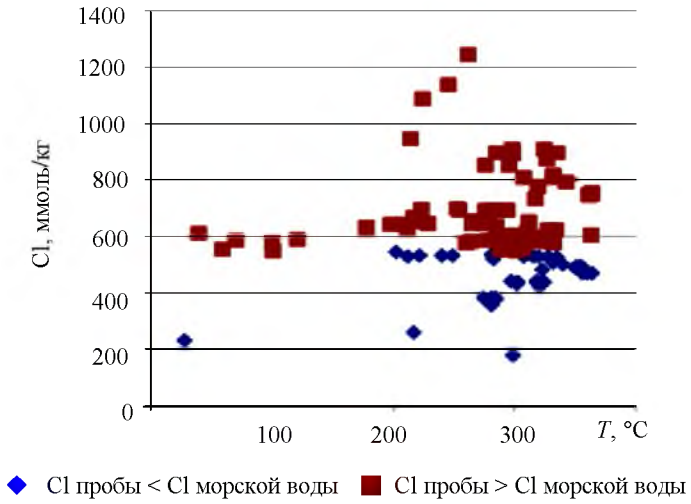


Рис.2. Зависимость концентрации хлорид-иона от температуры по пересчитанным на КГР данным опробования гидротермальных растворов Океана

ния флюидов морской водой при опробовании принято рассчитывать условный состав КГР с использованием регрессионной модели. Однако к геохимическим построениям на основе таких расчетных данных следует относиться с осторожностью. Колебания состава гидротермальных растворов могут быть связаны не только с разбавлением морской водой, но в значительно большей степени и с крайне неравновесным характером гидротермальной системы. Прямыми наблюдениями доказаны наличия фазовых преобразований растворов в зонах разгрузки, формирование кратеров в результате «гидротермальных взрывов». Инструментально подтверждены колебания состава гидротерм в устьях источников. В предлагаемой работе использовались как первичные аналитические данные без пересчета на КГР (рис.1), так и данные по КГР (рис.2).

На рис.2 тенденция формирования растворов, как с повышенной минерализацией, так и разбавленных, в условиях высоких температур для КГР проявляется более ярко. В то же время отсутствие магния в КГР позволяет использовать результаты регрессий концентраций элементов от Mg для выделения групп элементов по характеру отклика на гидротермальный процесс. Результаты анализа и рассмотрение графиков регрессий по Mg позволяет говорить о наличии, с одной стороны, компонентов, концентрация которых уменьшается с увеличением доли гидротермальной составляющей, с другой, – элементов, накапливающихся в растворах. В первую группу входят Mg, SO_4, U; вторая группа включает H_2S, Ca, SiO_2, Li, Rb, Mn, Fe, Zn и др. [2, 5].

Растворы перекрытых осадками рифтов Калифорнийского залива и хр. Горда отличаются появлением аммония, ростом содержаний цезия, йодид-бромид-ионов; их pH выше, чем в большинстве других океанских гидротерм. Содержания главных рудных компонентов – Fe и Mn здесь на 1-2 порядка ниже, чем в других рифтовых зонах.

Состав высокотемпературных растворов САХ, ВТП, хр. Хуан-де-Фука даже без пересчета характеризуется очень низким содержанием сульфат-иона. Отсутствие сульфат-иона является наиболее характерной чертой именно океанских гидротермальных растворов, отличающей их от других типов гидротерм по анионному составу. Среди анионов океанских

субмаринных гидротерм заметно преобладает хлорид-ион, часто до 100 %. Вариации составов вод по Cl и SO_4 обусловлены, во-первых, процессами смешения гидротермальных растворов с морскими водами и, во-вторых, фазовой дифференциацией растворов в недрах систем, приводящей к формированию разбавленных терм и рассолов.

Гидротермальные растворы Океана, как и субаэральные гидротермы, заметно обогащены кремнием (например, океанские гидротермы иногда на 2 порядка и более по сравнению с морской водой), а также железом и марганцем, концентрации которых на 6-7 порядков выше, чем в морской воде. Во многих гидротермальных растворах отмечено несколько повышенное по сравнению с морской водой содержание брома. Анализ регрессии концентраций Br от Cl показывает, что в океанских гидротермах (за исключением Красного моря) у обоих элементов один источних – скорее всего, морская вода. Некоторое непропорциональное увеличение концентраций бромид-иона отмечается в условиях, когда области гидротермальной разгрузки перекрыты осадками. Это связано с мобилизацией брома из разлагающегося органического вещества осадков. Этот процесс наблюдается и по концентрациям йодид-иона и иона аммония в растворах трога Эсканаба и впадины Гуаймас. В обстановках зон спрединга, не перекрытых осадками, йодид-ион и ион аммония в гидротермальных растворах практически не встречаются. Наряду с повышенными (в 2-3 раза по сравнению с морской водой) содержаниями стронция в ряде районов гидротермальной деятельности отмечаются случаи снижения концентраций Sr^{2+} (Снейк Пит, Северо-Фиджийская котловина). Понижение концентраций стронция коррелирует со снижением концентраций Cl^- при разбавлении гидротермальных растворов.

Для микроэлементного состава океанских гидротерм характерно превышение концентраций цинка и меди относительно состава морской воды на 4-5 порядков. Концентрации металлов в гидротермах прибрежных и субаэральных условий океанических окраин значительно ниже. Исключение составляют гидротермы бухты Матупи Харбор о. Новая Британия. Субмаринные источники бухты Матупи наряду с высоким содержанием сульфат-иона и магния отличаются повышенными концентрациями Fe, Mn, Zn, Cu, As.

Данные о содержании сероводорода и CO_2 свидетельствуют о том, что значительные концентрации этих компонентов присущи гидротермальным растворам. Кроме того, в газовом и изотопном составе океанских терм обычно наблюдаются также повышенные содержания CH_4, H_2, He. Очень высокие концентрации CO_2 и CH_4 зафиксированы в растворах трога Окинава, причем на гидротермальных полях наблюдалась разгрузка жидкого диоксида углерода и формирование газогидратов. Отношения CO_2 / ^{3}He более чем на порядок выше, нежели в термах срединно-океанических хребтов и близки к таковым в вулканических газах островодужных вулканов. Избыток CO_2 связывается с поступлением из обогащенных карбонатами осадков в процессе субдукции. Кроме того, CH_4 из трога Окинава заметно обеднен $\delta^{13}C$ в сравнении с центрами спрединга СОХ, свободными от осадков, и по этому показателю близок к термокаталитическому CH_4 из растворов впадины Гуаймас (от –43,2 до –50,8 м), что позволяет предположить доминирующее влияние седиментогенного органического вещества на генезис метана.

По результатам расчета химического состава построена корреляционная матрица (см. таблицу). Для данного исследования были отобраны наиболее полные данные по важнейшим показателям, в том числе концентрациям наиболее часто определяемых рудных компонентов и газов.

Положительная корреляция рудных компонентов с хлорид-ионом и отрицательная – с величиной pH может свидетельствовать о переносе компонентов в кислых гидротермальных растворах в форме хлоридных комплексов. Сероводород связан значимой положительной зависимостью с металлами, что говорит о восстановительных условиях, формирующихся в рудоносных гидротермальных растворах. Это подтверждается и тесной связью рудных компонентов с водородом.

Корреляционная матрица химического состава КГР Океана

	T, °C	$pH_{25\,°C}$	Cl, ммоль/кг	Mn, ммоль/кг	Fe, ммоль/кг	H_2S, ммоль/кг	CO_2, ммоль/кг	CH_4, ммоль/кг	H_2, ммоль/кг
T	*1,00*	–0,48	–0,15	0,01	0,02	0,46	0,28	–0,55	0,03
pH	–0,48	*1,00*	–0,31	–0,65	–0,55	–0,55	0,17	0,84	–0,63
Cl	–0,15	–0,31	*1,00*	0,89	0,89	0,54	–0,80	0,02	0,43
Mn	0,01	–0,65	0,89	*1,00*	0,97	0,52	–0,72	–0,30	0,67
Fe	0,02	–0,55	0,89	0,97	*1,00*	0,50	–0,64	–0,25	0,57
H_2S	0,46	–0,55	0,54	0,52	0,50	*1,00*	-0,14	–0,53	0,20
CO_2	0,28	0,17	–0,80	–0,72	–0,64	–0,14	*1,00*	–0,21	–0,50
CH_4	–0,55	0,84	0,02	–0,30	–0,25	–0,53	–0,21	*1,00*	–0,30
H_2	0,03	–0,63	0,43	0,67	0,57	0,20	–0,50	–0,30	*1,00*

Интересна ситуация с метаном. Метан, в отличие от сероводорода, характеризуется отрицательной зависимостью от температуры и концентраций рудных компонентов. Кроме того, метан связан положительной зависимостью с pH и, наконец, отрицательной – с самим сероводородом. Каждая из наблюдаемых зависимостей может свидетельствовать против абиогенной теории поступления метана в гидротермальные растворы при серпентинизации ультрабазитов, активно развиваемой в последние годы [9]. Отметим, что ранее мы уже обращали внимание на отрицательную корреляцию сероводорода и метана в растворах Срединно-Атлантического хребта по результатам корреляционного анализа для четырех полей: Логачев, Рейнбоу, ТАГ и Брокен-Спур [6].

При рассмотрении корреляционных связей компонентов состава КГР с учетом представительности и значимости коэффициентов корреляции ранее были выделены группы элементов с тесными корреляционными связями [2, 5]. Для данной работы был проведен корреляционный анализ по гораздо более представительным данным. В результате выводы по данным предыдущих исследований, в основном, подтвердились. Таким образом, в составе гидротермальных растворов выделяются группы корреляционно связанных компонентов.

В группу так называемой «большой шестерки» входят элементы, характеризующиеся устойчивыми положительными линейными связями между всеми входящими в нее элементами. Это Cl, Na, Ca, Mn, Fe, Zn. Шестерка разбивается на две триады – главных компонентов (Cl, Na, Ca) и металлов (Mn, Fe, Zn). В геохимическом отношении первая триада определяет общую минерализацию растворов, а вторая – их металлоносность.

С элементами первой триады устойчиво связан стронций, который, в свою очередь, положительно коррелирует с Rb, K, Fe, Be.

Элементы второй триады (металлы) имеют положительные связи с литием, что важно подчеркнуть для дальнейшего рассмотрения перспектив гидротермальных растворов как гидроминерального сырья.

Далее выделяются еще две важные в геохимическом отношении группы, в которых элементы связаны между собой тесными линейными зависимостями.

1. Триада, включающая K, Rb, Sr, обращает на себя внимание теснотой связей стронция с большим количеством элементов в разных группах. Стоит отметить, что и рудные элементы «большой шестерки» имеют достаточно высокие положительные коэффициенты корреляции со стронцием.

2. Триада металлов Cu, Co, Cd имеет повышенные концентрации в сульфидах, образующихся из растворов гидротермальных систем Атлантики. В островодужных обстановках с этими элементами коррелирует Pb, происхождение которого в задуговых бассейнах ассоциируется с породами, выплавленными из контаминированной осадками (или континентальной корой) истощенной мантии. Теснота связей элементов этой группы со стронцием незначительна.

Анализ формирования субмаринных гидротерм. Из существующих точек зрения на процессы, приводящие к формированию высокотемпературных гидротермальных растворов, наиболее популярная основывается на предположении о существовании гидротермальной конвекционной системы. Возможность существования такой системы следует из наличия источника тепла – магматической камеры, обеспечивающей конвекцию морской воды, а также трещиноватых магматических пород как проницаемой среды [2, 4, 7, 12]. По мере прохождения горячего флюида через толщу базальтов происходит их выщелачивание и вынос растворенных элементов (Li, K, Rb, Ca, Cu, Fe, Mn, Zn, Pb, Co, Ni, As и др.). В результате такого взаимодействия в воду привносятся $1{,}9 \cdot 10^9$ т в год SiO_2 и $2{,}6 \cdot 10^8$ т в год CaO [3] и одновременно из воды извлекаются Mg, Na и K. Таким образом, истекающий флюид в зоне разгрузки гидротермальной конвекционной системы – это продукт взаимодействия разогретой океанской воды с породами, слагающими океанскую кору.

Величина pH раствора определяет интенсивность выщелачивания металлов из вмещающих пород и формирование рудоносного флюида. В результате лабораторных исследований было установлено, что при разогреве морской воды с базальтом до 300 °C раствор становиться кислым ($pH = 3 \div 4$) и восстановленным [12]. Это приводит к резкому увеличению концентрации в флюиде таких металлов, как Fe и Mn. В свою очередь, образованию H^+ способствует осаждение из океанской воды Mg в составе вторичных силикатов или минеральной ассоциации, включающей $MgSO_4$ и $Mg(OH)_2$. Океанская вода теряет также сульфат-ион и обогащается металлами и Si.

Вторым после кислотности параметром вод, играющим важную роль в переносе Cu, Pb, Zn, является содержание хлорид-иона, обычно связанное с общей минерализацией. Связь высоких концентраций Cl^- и низких значений pH в гидротермальных растворах подтверждается результатами регрессионного анализа как для первичных аналитических данных (рис.3), так и для рассчитанных КГР (рис.4). Результаты корреляционного анализа свидетельствуют о высоких значимых отрицательных коэффициентах парной корреляции для $[Cl^-]$ и pH. Перенос металлов преимущественно в форме хлоридных комплексов при высоких температурах раствора подтверждается результатами проведенного нами термодинамического моделирования (рис.5).

Из выделенных нами ранее провинций гидротерм Океана [2, 5] лишь термы провинции океанических окраин и внутриплитных вулканов отличаются увеличением по сравнению с морской водой концентрации сульфат-иона. Это может быть следствием прямого влияния кислых вулканических вод. Различать среди них растворы, кислотность которых определяется непосредственно вулканическими газами, кислыми парами, возникшими при кипении субщелочных гидротерм, и серной кислотой, образованной за счет окисления сероводорода в приповерхностных условиях, в конкретных условиях, видимо, трудно, особенно потому, что перечисленные случаи могут совмещаться в природе.

Для высокотемпературных гидротерм провинции срединно-океанических хребтов подобное влияние, вероятно, возможно в течение ограниченного времени непосредственно в период подводных вулканических извержений, хотя и в эти периоды масса морской воды, взаимодействующей с лавой, многократно превышает возможные поступления вулканических вод.

Господствующая в настоящее время концепция формирования гидротерм этой провинции за счет высокотемпературного взаимодействия морской воды с породами в недрах

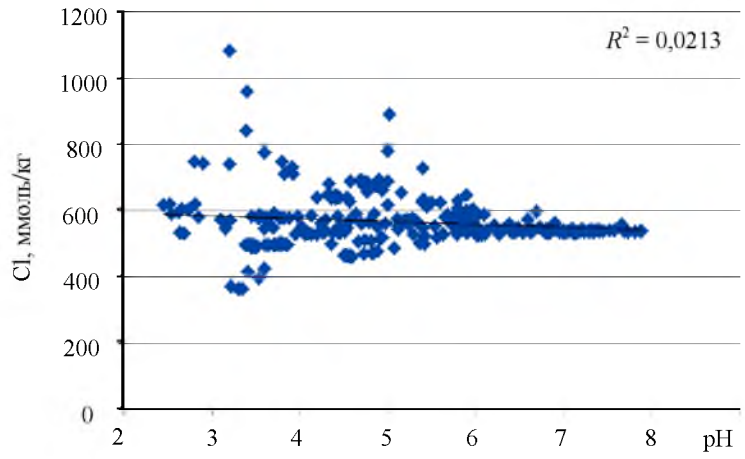


Рис.3. Зависимость между концентрацией хлорид-иона и pH в гидротермальных растворах Океана (без пересчета на КГР)

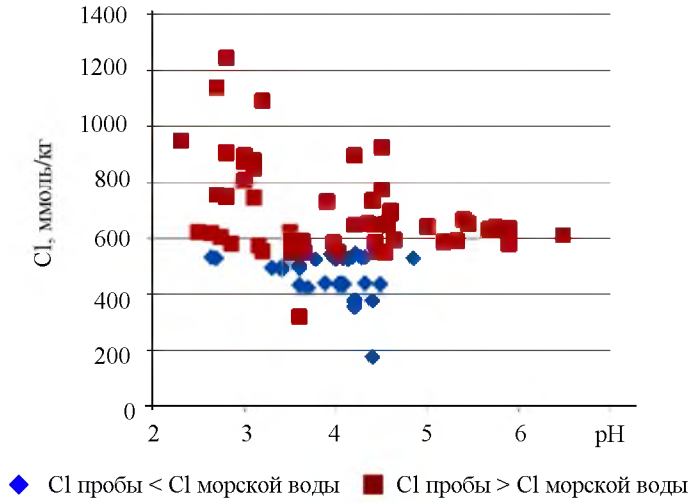


Рис.4. Зависимость между концентрацией хлорид-иона и pH по пересчитанным на КГР данным опробования

гидротермальных систем без сколько-нибудь существенной примеси ювенильных компонентов базируется, в первую очередь, на многочисленных данных лабораторных исследований, обзор которых приведен М.Моттлом (1983). Эксперименты по нагреванию морской воды и ее взаимодействию с базальтами при условиях, воспроизводящих природные, показали, что снижение pH раствора, связанное с поглощением породой Mg, ведет к выщелачиванию ряда элементов (в том числе рудных) и формированию флюида, весьма близкого по составу к природным океанским термам.

Вариации состава гидротерм наблюдаются как при сравнении различных регионов, так и в пределах одних и тех же гидротермальных полей. Так, в осевой части ВТП в районе 11°-13° с.ш. отклонения общей минерализации гидротермальных растворов относительно морской воды достигают 40 %. На юге хр. Хуан-де-Фука встречены растворы с двукратно повышенной по отношению к морской воде минерализацией. Принимаемые в большинстве случаев для объяснения наблюдаемых отклонений минерализации механизмы гидратации пород коры и фазовой сепарации гидротермальных флюидов не могут претендовать на универсальность. Для района 11°-13° с.ш. ВТП не наблюдается, например, связанных с колебаниями общей минерализации различий в газовом составе гидротерм, неизбежных в случае фазовой сепарации, хотя такие различия фиксируются на хр. Эндевор [2, 5, 12, 16].

Увеличение минерализации растворов до реально наблюдаемых значений за счет потерь воды при гидратации пород требует вовлечения во взаимодействие огромных объемов базальтов. Отношения масс реагирующих воды и породы должны быть около 0,1, что никак не согласуется с данными по этим отношениям, получаемыми другими методами. Обнаружение в осевых частях рифтовых океанических хребтов обогащенных натрием и хлором вторичных амфиболов [2, 5] позволяет объяснить формирование разбавленных гидротерм также за счет связывания солей морской воды при ее взаимодействии с породой в условиях весьма высоких (более 500 °С) температур. Последующее разложение тех же минеральных фаз может вызвать повышение минерализации растворов. Однако экспериментально подобные процессы пока не изучались.

Наиболее приемлемый вариант объяснения различий в минерализации рудообразующих растворов дает модель двойной диффузионной конвекции [2, 5, 7]. Предполагается существование вблизи магматического очага под основной конвекционной ячейкой зоны циркуляции рассола, формирующегося за счет дифференциации морской воды на контакте с магмой в моменты резкого раскрытия трещин. Фазовые превращения и смешение флюидов двух конвекционных ячеек в настоящее время наилучшим образом объясняют многообразие наблюдаемых процессов.

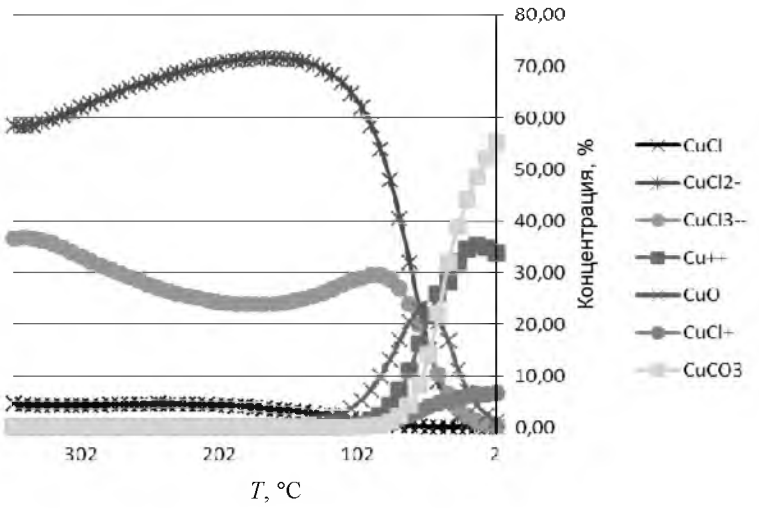


Рис.5. Изменение соотношений форм водной миграции меди при понижении температуры в зоне разгрузки по результатам термодинамического моделирования

Свидетельством фазовой дифференциации океанских рудообразующих гидротерм является повышенная газонасыщенность наиболее слабо минерализованных растворов в некоторых районах Океана. Теоретический анализ проблемы, неоднократно проводившийся разными учеными, показывает, что при определенных условиях подобные процессы могут значимо влиять на рудообразование.

При значениях давления ниже критического для морской воды, отвечающих глубинам менее 3 км, дифференциация может происходить путем кипения. При более высоких значениях, согласно экспериментальным данным и расчетам [2], достижение водой критического состояния сопровождается отделением от нее небольшого количества плотного высокоминерализованного флюида. Учитывая реальные значения глубин моря в океанических рифтах, легко понять, что в недрах рудообразующих гидротермальных систем Океана дифференциация идет, как правило, по второму пути. Однако возможные эффекты, связанные с кипением, следует иметь в виду при рассмотрении процессов, происходящих вблизи поверхности дна, скажем, в окраинно-океанических условиях.

Проведенный анализ условий формирования гидротермальных рудообразующих флюидов Океана позволяет выделить геохимические показатели, наиболее перспективные с точки зрения как поисков новых рудных залежей, так и организации гидрогеохимического мониторинга при освоении уже открытых месторождений. С точки зрения возможности проведения гидрогеохимических наблюдений *in situ* такими показателями могут быть Eh, pH, а также концентрации Cl, Fe, Mn, H_2S, CO_2, H_2 и, возможно, CH_4. На следующем этапе необходимо исследовать технические возможности определения этих показателей в наблюдаемых концентрациях.

Заключение. В результате проведенного исследования определены основные районы проявления активной гидротермальной разгрузки на океанском дне: рифтовые зоны системы срединно-океанических хребтов, активные океанические окраины островодужного типа. Показано, что в зоне разгрузки флюидов проявляется тенденция формирования растворов как с повышенной минерализацией, так и разбавленных. Причинами служат процессы смешения гидротермальных растворов с морскими водами, гидратация пород коры и фазовая сепарация гидротермальных флюидов в недрах гидротермальных систем.

Положительная корреляция рудных компонентов с хлорид-ионом и отрицательная – с величиной pH может свидетельствовать о переносе компонентов в кислых гидротермальных растворах в форме хлоридных комплексов. Сероводород связан значимой положительной зависимостью с металлами, что говорит о восстановительных условиях, формирующихся в рудоносных гидротермальных растворах. Это подтверждается и тесной связью рудных компонентов с водородом. Метан, в отличие от сероводорода, характеризуется отрицательной зависимостью от температуры и концентраций рудных компонентов. Кроме того, метан связан положительной зависимостью с pH и, наконец, отрицательной – с самим сероводородом. Каждая из наблюдаемых зависимостей может свидетельствовать против абиогенной теории поступления метана в гидротермальные растворы.

С точки зрения возможности проведения гидрогеохимических наблюдений *in situ* показатели, наиболее перспективные как при поисках новых рудных залежей, так и при организации гидрогеохимического мониторинга при освоении уже открытых месторождений, это Eh, pH, а также концентрации Cl, Fe, Mn, H_2S, CO_2, H_2 и, возможно, CH_4.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бутузова Г.Ю.* Гидротермально-осадочное рудообразование в рифтовой зоне Красного моря. М.: ГЕОС, 1998. 312 с.

2. Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана / Под ред. И.С.Грамберга. СПб: Недра, 1992. 278 с.

3. *Гурвич Е.Г.* Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 200 с.

4. *Рона П.* Гидротермальная минерализация областей спрединга в океане. М.: Мир, 1986. 159 с.

5. *Судариков С.М.* Гидроминеральные проявления в Океане // Геодинамика и рудогенез Мирового океана / Под ред. И.С.Грамберга. ВНИИОкеангеология. СПб, 1999. С.62-72.

6. *Судариков С.М.* Формирование состава гидротермальных растворов в гидрогеологических массивах ультраосновных пород Срединно-Атлантического хребта / С.М.Судариков, М.В.Кривицкая // Записки Горного института. 2011. Т.189. С.68-71.

7. *Bischoff J.L.* Liquid-Vapor Relations for the system NaCl–H_2O: Summary of the P-T-x Surface from 300° to 500 °C / J.L.Bischoff, K.S.Pitzer // Am. J. Sci. 1989. Vol.289. P.217-289.

8. *Charlou J.L.* Hydrothermal Fluid Geochemistry / J.L.Charlou, J.P.Donval, S.M.Sudarikov // Serpentine Cruise Scientific Report. Feb. 25 to Avr. 5, R/V Pourquoi Pas? ROV Victor. 2007. P.185-189.

9. *Charlou J.L.* High Production and Fluxes of H2 and CH4 and Evidence of Abiotic Hydrocarbon Synthesis by Serpentinization in Ultramafic-Hosted Hydrothermal Systems on the Mid-Atlantic Ridge / J.L.Charlou, J.P.Donval, C.Konn, H.Ondreas, Y.Fouquet // Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges: Geophysical Monograph Series 188. American Geophysical Union. 2010. P.265-295.

10. Ladolam gold deposit, Lihir Island / A.L.Moyle, B.J.Doyle, H.Hoogvliet et al. // Geology of the mineral deposits of Australia and Papua New Guinea / Editor F.E.Hughes. Melburne, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, monograph series, 1990. Vol.2. N 2. P.1793-1805.

11. Mineral Resource Estimate Solwara Project, Bismarck Sea, PNG // Technical Report. 2012. N I. P.43-101.

12. *Mottl M.J.* Metabasalts, axial hot springs and the structure of hydrothermal systems at mid-ocean ridges // Geol. Soc. Amer. Bull. 1983. Vol.94. N 2. P.161-180.

13. *Mottl M.J.* VentDB: Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Vent Chemistry Data Collection in the EarthChem Library. 2012. http://earthchem.org/featured/mott

14. Submarine Gold Mineralization Near Lihir Island, New Ireland Fore-Arc, Papua New Guinea / S.Petersen, P.M.Herzig, M.D.Hannington et al. // Economic Geology. 2002. Vol.97. N 8. P.1795-1813.

15. *Usui A.* Marine Polimetallic Mineral Deposits in the vicinity of the Japanese Islands. NorthWestern Pacific. Map scale 1 : 7 000 000. Tokyo, Geol. Survey of Japan, 1994.

16. *Von Damm K.* Seafloor hydrothermal activity: black smoker chemistry and chimneys // Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 1990. Vol.18. P.173-204.

REFERENCES

1. *Butuzova G.Yu.* Gidrotermal'no-osadochnoe rudoobrazovanie v riftovoi zone Krasnogo morya (*Hydrothermal-sedimentary ore formation in the Red Sea rift zone*). Moscow: GEOS, 1998, p.312.

2. Gidrotermal'nye sul'fidnye rudy i metallonosnye osadki okeana (*Hydrothermal sulfide ores and metalliferous sediments of the ocean*). Editor I.S.Gramberg. St Petersburg: Nedra, 1992, p.278.

3. *Gurvich E.G.* Metallonosnye osadki Mirovogo okeana (*Metalliferous sediments of the ocean*). Moscow: Nauchnyi mir, 1998, p.200.

4. *Rona P.* Gidrotermal'naya mineralizatsiya oblastei spredinga v okeane (*Hydrothermal mineralization in the ocean spreading centers*). Moscow: Mir, 1986, p.159.

5. *Sudarikov S.M.* Gidromineral'nye proyavleniya v Okeane (*Hydromineral manifestations in the ocean*). Geodinamika i rudogenez Mirovogo okeana. Editor I.S.Gramberg. VNIIOkeangeologiya. St Petersburg, 1999, p.62-72.

6. *Sudarikov S.M., Krivitskaya M.V.* Formirovanie sostava gidrotermal'nykh rastvorov v gidrogeologicheskikh massivakh ul'traosnovnykh porod Sredinno-Atlanticheskogo khrebta (*Formation of hydrothermal solutions in hydrogeological massifs of ultrabasic rocks of the Mid-Atlantic Ridge*). Zapiski Gornogo instituta. 2011. Vol.189, p.68-71.

7. *Bischoff J.L. Pitzer K.S.* Liquid-Vapor Relations for the system NaCl–H_2O: Summary of the P-T-x Surface from 300° to 500 °C. Am. J. Sci. 1989. Vol.289, p.217-289.

8. *Charlou J.L., Donval J.P., Sudarikov S.M.* Hydrothermal Fluid Geochemistry. Serpentine Cruise Scientific Report. Feb. 25 to Avr. 5, R/V Pourquoi Pas? ROV Victor. 2007, p.185-189.

9. *Charlou J.L., Donval J.P., Konn C., Ondreas H., Fouquet Y.* High Production and Fluxes of H2 and CH4 and Evidence of Abiotic Hydrocarbon Synthesis by Serpentinization in Ultramafic-Hosted Hydrothermal Systems on the Mid-Atlantic Ridge. Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges: Geophysical Monograph Series 188. American Geophysical Union. 2010, p.265-295.

10. *Moyle A.L., Doyle B.J., Hoogvliet H.* et al. Ladolam gold deposit, Lihir Island. Geology of the mineral deposits of Australia and Papua New Guinea. Editor F.E.Hughes. Melburne, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, monograph series, 1990. Vol.2. N 2, p.1793-1805.

11. Mineral Resource Estimate Solwara Project, Bismarck Sea, PNG. Technical Report. 2012. N I, p.43-101.

12. *Mottl M.J.* Metabasalts, axial hot springs and the structure of hydrothermal systems at mid-ocean ridges. Geol. Soc. Amer. Bull. 1983. Vol.94. N 2, p.161-180.

13. *Mottl M.J.* VentDB: Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Vent Chemistry Data Collection in the EarthChem Library. 2012. http://earthchem.org/featured/mott

14. *Petersen S., Herzig P.M., Hannington M.D.* et al. Submarine Gold Mineralization Near Lihir Island, New Ireland Fore-Arc, Papua New Guinea. Economic Geology. 2002. Vol.97. N 8, p.1795-1813.

15. *Usui A.* Marine Polimetallic Mineral Deposits in the vicinity of the Japanese Islands. NorthWestern Pacific. Map scale 1 : 7 000 000. Tokyo, Geol. Survey of Japan, 1994.

16. *Von Damm K.* Seafloor hydrothermal activity: black smoker chemistry and chimneys. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 1990. Vol.18, p.173-204.

GEOCHEMISTRY OF ORE-FORMING HYDROTHERMAL FLUIDS OF THE WORLD OCEAN

S.M.SUDARIKOV, *Dr. of Geological & Mineral Sciences, Professor, sergei_sudarikov@mail.ru*
M.V.ZMIEVSKII, *Postgraduate student, zmii1391@mail.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia

The most complete results of the study of hydrothermal ore-forming solutions geochemistry in the Russian and international expeditions to deep-sea hydrothermal fields of the world ocean are analyzed. Solutions of both high and low salinity with respect to seawater are formed in the discharge zone of fluids. Positive correlation of ore components with the chloride ion and negative one with the pH value may indicate the migration of components in acidic hydrothermal solutions in the form of chloride complexes. Hydrogen sulfide is associated with the significant positive correlation with metals, which indicates reducing conditions forming in ore-bearing hydrothermal solutions. This is confirmed by the close relationship of ore components with hydrogen. The transfer of metals mainly in the form of chloride complexes at high temperatures of the solution is confirmed by the results of our thermodynamic modeling. Methane is characterized by negative dependence on temperature and concentration of ore components, associated with positive dependence on pH and negative one on hydrogen sulfide. Each of the observed dependencies can testify against abiotic theory of income of methane in hydrothermal solutions. The following geochemical indicators are the most promising for the discovery of new ore deposits and the organization of geochemical monitoring during the development of already discovered fields: Eh, pH, Cl, Fe, Mn, H_2S, CO_2, H_2 and possibly CH_4.

Key words: hydrothermal solution, mineralization, world ocean, geochemical monitoring.