

УДК 552.14:551.46:553.2

ДИАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СУЛЬФИДОВ МЕДИ В СОВРЕМЕННЫХ РУДОНОСНЫХ ОСАДКАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ ЛОГАЧЕВ-1 (СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКИЙ ХРЕБЕТ, 14°45' С.Ш.)

© 2006 г. И. Ф. Габлина, Т. А. Семкова*, Т. В. Степанова*, Н. В. Горькова

Геологический институт РАН

119017 Москва, Пыжевский пер., 7; E-mail: gablina@msk.suek.ru

*ВНИИОкеангеология

190121 Санкт-Петербург, Английский просп., 1

Поступила в редакцию 25.05.2005 г.

Оптическим, электронно-микроскопическим, микрорентгено-спектральным и рентгеновским методами изучены образцы сульфидных руд рудоносных осадков поля Логачев-1 (14°45' с.ш. Срединно-Атлантического хребта), вскрытых колонками в контуре рудного тела 1 и за его пределами. Идентифицированы породообразующие и рудные минералы. Основное внимание уделено сульфидам системы Cu-S – главным рудообразующим минералам в осадках. Рассмотрены особенности их состава, структуры, вторичных изменений и распределения в осадках поля Логачев-1. Установлено, что сульфидные образования в осадках в настоящее время состоят в основном из нестехиометрических минералов халькозин-дигенитового ряда – джарлеита ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) и роксбиита ($\text{Cu}_{1.75-1.86}\text{S}$). Сделаны выводы о первоначальном отложении сульфидов меди из гидротермальных растворов в форме высокотемпературного гексагонального халькозина и замещении его после прекращения гидротермальной деятельности джарлеитом, роксбиитом и другими нестехиометрическими минералами системы Cu-S. На основании сопоставления их парагенезисов с ассоциациями сульфидов меди в гидротермальных трубах обсуждаются условия диагенетических преобразований сульфидов в рудоносных осадках и подводного гипергенеза современных гидротермальных построек, находящихся в контакте с морской водой. Особая роль в интерпретации этих процессов отводится вновь открытому минералу – роксбииту.

Гидротермальное поле Логачев-1 было открыто в 1994–1995 гг. в районе 14°45' с.ш. САХ в рейсе НИС “Профессор Логачев” ассоциации “Севморгеология” [Batuev et al., 1994; Krasnov et al., 1995a, б]. Оно относится к современным океанским сульфидным образованиям, приуроченным к серпентинизированным ультраосновным породам низкосрединговых зон. Особенностью этих гидротермальных полей является существенно медная специализация сульфидных руд. Минеральный состав сульфидных построек поля Логачев-1, сформированных на поверхности дна океана под воздействием гидротермальных флюидов, рассмотрены в многочисленных работах Ю.А. Богданова, Н.С. Бортникова, Н.Н. Мозговой с соавторами, А.Ю. Леин и др., опубликованных за последнее десятилетие. В 1997 г. впервые описаны донные осадки поля Логачев-1 по колонке, полученной у подножья гидротермальной постройки [Богданов и др., 1997]. Однако сульфидные фрагменты в них описаны не были. В настоящей работе рассмотрены сульфидные минералы рудных образований, открытых в колонках станций, пробуренных в пределах самого крупного рудного тела поля Логачев-1 в 20 и 22 рейсах НИС “Профессор Логачев” в 2003 г. Основное

внимание уделено сульфидам системы Cu-S – главным рудообразующим минералам в осадках.

В настоящее время известны десять природных соединений системы Cu-S и две синтетические фазы, нестабильные при обычной температуре (гексагональный халькозин и кубический дигенит). Преобладают среди сульфидов меди нестехиометрические минералы, которые образуют последовательный ряд составов между халькозином (Cu_2S) и ковеллином (CuS): джарлеит ($\text{Cu}_{1.93-1.96}\text{S}$) – роксбиит ($\text{Cu}_{1.72-1.86}\text{S}$) – дигенит ($\text{Cu}_{1.75-1.8}\text{S}$) – анилит ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$) – джирит ($\text{Cu}_{1.5-1.6}\text{S}$) – спионкопит ($\text{Cu}_{1.4}\text{S}$) – яроуит ($\text{Cu}_{1.1}\text{S}$)¹. Они разделяется на два ряда: халькозин-дигенитовый или высокомедистых сульфидов ($\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_{1.75}\text{S}$) и джирит-ковеллиновый или маломедистых сульфидов ($\text{Cu}_{1.5-1.6}\text{S}-\text{CuS}$) [Габлина, 1993]. Многие нестехиометрические минералы имеют узкие пределы устойчивости, что позволяет использовать их в качестве индикаторов условий минералообразования и последующих преобразований. Как было показано ранее [Габлина, 1993, 1997; Gablina,

¹ Подробнее о нестехиометрических минералах системы Cu-S см. в работе [Габлина и др., 2004].

2004], стехиометрические минералы системы Cu-S и дигенит встречаются как в эндогенных, так и в экзогенных рудах, нестехиометрические – являются типоморфными минералами экзогенных руд, причем, высокомедистые сульфиды (джарлеит, дигенит) характерны для первичных руд медистых песчаников и сланцев и зон вторичного сульфидного обогащения, а маломедистые сульфиды джирит-ковеллинового ряда – типичные минералы зоны окисления.

Обилие минеральных форм в системе Cu-S связано с тем, что даже незначительное изменение состава приводит к структурной перестройке, т.е. к образованию нового минерального вида. Нестехиометрия обусловлена присутствием в кристаллической решетке, наряду с одновалентной, определенного количества двухвалентной (окисленной) меди. Как показали расчеты Н.В. Белова [1953] и других авторов, подтвержденные впоследствии рентгеновскими исследованиями Р. Гобла [Goble, 1985], чем больше в сульфиде меди окисленных катионов, тем меньше соотношение Cu/S.

В сульфидных постройках современного гидротермального поля Логачев-1 сульфиды меди пользуются широким распространением. Они представлены преимущественно нестехиометрическими минералами, образующими тонкие полиминеральные смеси, среди которых идентифицированы жарлеит, анилит, джирит, спионкопит, ярроуит и ковеллин. Наиболее распространены двухфазные анилит-джарлеитовые смеси. Халькозин отмечен лишь в виде редких реликтов в смеси с нестехиометрическими минералами [Габлина и др., 2000]. В единичных случаях на внешних стенках труб отмечен роксбиит [Мозгова и др., 2005]. В то же время роксбиит, наряду с жарлеитом, является главным рудообразующим минералом меди в рудоносных осадках поля Логачев-1 [Семкова, Степанова, 2004; Semkova, Stepanova, 2004]. Роксбиит – последний из нестехиометрических минералов системы Cu-S, установленный за последнее время в континентальных рудах [Mumme et al., 1988]. В природных образованиях неназванный минерал со структурой роксбиита впервые был описан в работе [Clagck, 1972] в крупном медно-порфировом месторождении Эл-Тинайт в Чили в ассоциации с жарлеитом. Состав его был определен как $Cu_{1.83}S$, структура отнесена к гексагональной сингонии. Подобная фаза была синтезирована химически, путем выщелачивания меди из синтетического халькозина раствором соляной кислоты при комнатной температуре [Flamini et al., 1973] и электрохимически – при неполном анодном окислении халькозина [Cavalotti, Salvago, 1969; Brag, Lamache, 1979; Koch, McIntyre, 1976]. Промежуточным продуктом реакции в этих экспериментах был жарлеит. В 1986 г. минерал с характеристиками роксбиита в смеси с жарлеитом был впер-

вые установлен и предварительно описан, но не назван в стратиформном Cu-U-Au месторождении Олимпик Дам в Южной Австралии [Ragozzini et al., 1986]. У.Г. Мумм с соавторами [Mumme et al., 1988], давшие название минералу по местности, где расположено это месторождение, выделили его из керна скважины, из медных концентратов флотации и продуктов реакции медных концентратов с H_2SO_4 и изучили его состав, структуру, физические свойства.

В океане этот минерал установлен впервые. По составу он занимает промежуточное положение между жарлеитом и дигенитом и часто близок к дигениту, но отличается от него и анилита строением кристаллической решетки. Основное отличие связано с тем, что структура роксбиита базируется на гексагональной плотнейшей упаковке атомов серы, а дигенита и анилита – на кубической. Экспериментально установлено [Whiteside, Goble, 1986], что соединение, близкое к роксбииту по составу и структуре, образуется при особых физико-химических условиях.

В настоящей работе представлены первые результаты изучения особенностей состава, вторичных изменений и распределения сульфидов меди в осадках поля Логачев-1. На основании сопоставления их парагенезисов с ассоциациями сульфидов меди в гидротермальных трубах обсуждаются условия подводного гипергенеза современных гидротермальных построек, находящихся в контакте с морской водой, и диагенетических преобразований сульфидов в металлоносных осадках. Особая роль в интерпретации отводится вновь открытому минералу – роксбииту.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучены образцы сульфидных руд и рудоносных осадков самого крупного рудного тела поля Логачев-1 (14°45' с.ш. Срединно-Атлантического хребта), полученных в 20 и 22 рейсах ФГУП “Полярная экспедиция” на НИС “Профессор Логачев” в 2003–2004 годах. Образцы отобраны в пределах медной зоны рудного тела 1 на глубинах 2920–2980 м из рудоносных и металлоносных осадков, вскрытых колонками на глубину до 3 м на разных расстояниях от активного курильщика.

Использованы оптический, электронно-микроскопический, микрорентгено-спектральный и рентгеновский методы анализа. Оптические исследования проводились на рудном микроскопе в полированных шлифах, которые изготавливались без нагрева, электронно-микроскопические – на сканирующем электронном микроскопе CamScan MV2300 с встроенной энергодисперсионной микроаналитической системой INCA Energy 200 в ГИН РАН (оператор Н.В. Горькова). Химичес-

кий состав минералов изучен на микроскопе JEM-100C с помощью энергодисперсионного спектрометра Link ISIS (ИГЕМ РАН, оператор Н.В. Трубкин). Условия измерения: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 30 нА, стандарты на S и Fe – природный пирит, на остальные элементы – чистые металлы.

Основным методом идентификации минералов являлся рентгеновский анализ (рентгеновская дифракция, дебаевский фотометод порошка), для которого минералы выделялись под микроскопом или бинокляром. Условия рентгеновских анализов: дифрактометр ДРОН-2, Co-излучение, скорость вращения гониометра 0.5°/мин, скорость движения диаграммной ленты 600 мм/час, внутренний эталон – германий (рентгеновская лаборатория кафедры кристаллографии геологического факультета СПбГУ, аналитик Т.А. Семкова); камера Гандольфи-57.3 и РКД-57.3 в нефильтованном Fe-излучении, время экспозиции 6 часов (рентгеновская лаборатория ИГЕМ РАН, аналитики О.Ю. Кузнецова и Л.А. Левицкая).

МЕСТОНАХОЖДЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ

В пределах гидротермального поля Логачев-1 обнаружено 15 рудных холмов высотой до 20 м. Самым крупным из них является рудное тело 1 (200 × 100 м), вытянутое в юго-восточном направлении [Batuev et al., 1994], из которого были получены образцы (рис. 1). Основная часть рудного холма в настоящее время неактивна. В центральной и южной частях его наблюдались активные черные курильщики. По содержанию главных рудообразующих элементов и минеральному составу в пределах рудного тела 1 выявлена латеральная зональность: железо-цинковая зона, развитая на северо-западе, в центральной и юго-восточной части сменяется медной зоной [Бородаев и др., 2000]. Последняя сложена преимущественно сульфидами меди, среди которых преобладают нестехиометрические минералы [Габлина и др., 2000]. По результатам изучения флюидных включений в ангидрите из фрагментов труб [Бортников и др., 2004] содержание солей в рудообразующем гидротермальном флюиде составляло от 4.2 до 26 мас. %-экв. NaCl, температура флюидов достигала 270–365°C при гидростатическом давлении на глубине около 3 км в 300 бар. По данным проведенных ранее исследований осадков, вскрытых вблизи подножья крупного сульфидного холма на глубину 241 см [Богданов и др., 1997; Гурвич, 1998 и др.], размер частиц, слагающих осадки, колеблется от < 0.001 мм до 3 см. Преобладают фракции от < 0.001 мм до 0.1 мм (более 30%). Более 50% осадка (53.2–78.7% CaCO₃) составляет карбонатный материал, представленный в основном раковинами фораминифер и кокколитами,

реже обломками моллюсков. Бескарбонатная часть тонкой фракции (< 0.001 мм) состоит из плохо окристаллизованных глинистых минералов: Фесмектита, смешаннослойного образования типа смектит-иллита, каолинита, а также гидроксидов железа и хлорита, более крупный материал представлен преимущественно фрагментами серпентинизированных перидотитов.

Исследованные нами рудоносные осадки развиты как в пределах рудного тела, так и за его контурами. Колонки вскрывают осадки западной части рудного тела 1 (в пределах медной зоны), от его центра с активными источниками до периферии, выходя за границы рудного тела (см. рис. 1). Они представляют собой сильно обводненные карбонатные илы с обломками измененных перидотитов и габброидов субстрата в нижних горизонтах. При высыхании пробы рассыпаются и покрываются местами зеленым порошкообразным налетом – кристаллизующимся на воздухе брошантитом. В разрезе наблюдается переслаивание осадков различной окраски: оранжевой, бежевой, красной-коричневой, серо-зеленой, коричнево-черной и черной (рис. 2). В черных, серо-зеленых и частично в коричнево-черных илах в существенном количестве присутствуют плотные сульфидные образования овальной и комковато-изометрической формы размером от 5–7 мм до 1.5–2 см, пористая шлакообразная поверхность которых обычно покрыта черным сажистым налетом, реже бурыми железистыми охрами, медной зеленью. Некоторые темноокрашенные прослои (например, в скважине 813) представляют собой брекчированные сульфидные руды, сцементированные карбонатами и погруженные в черный ил. Мощность сульфидсодержащих черных илов возрастает от центра рудного тела (5–10 см) к периферии (до 1 м и, возможно, более).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минераграфические исследования образцов из металлоносных осадков показали, что сульфидные скопления представлены преимущественно сульфидами меди с реликтами пирита, халькопирита, сфалерита, борнита. Структура скоплений аллотриоморфно-зернистая, иногда напоминающая раскристаллизованный коллоид, более отчетливо проявляющаяся после травления 10% HNO₃, текстура комковатая. Сульфиды меди в большинстве образцов представлены тонкими эмульсионно-пластинчатыми прорастаниями двух или более минералов халькозин-дигенитового ряда: халькозина и джарлеита, джарлеита и роксбиита, иногда джарлеита и анилита. Реже отмечаются мономинеральные выделения роксбиита. Сульфидные агрегаты сильно затронуты процессами растворения и выщелачивания. Они пронизаны трещинами, порами и пустотами вы-

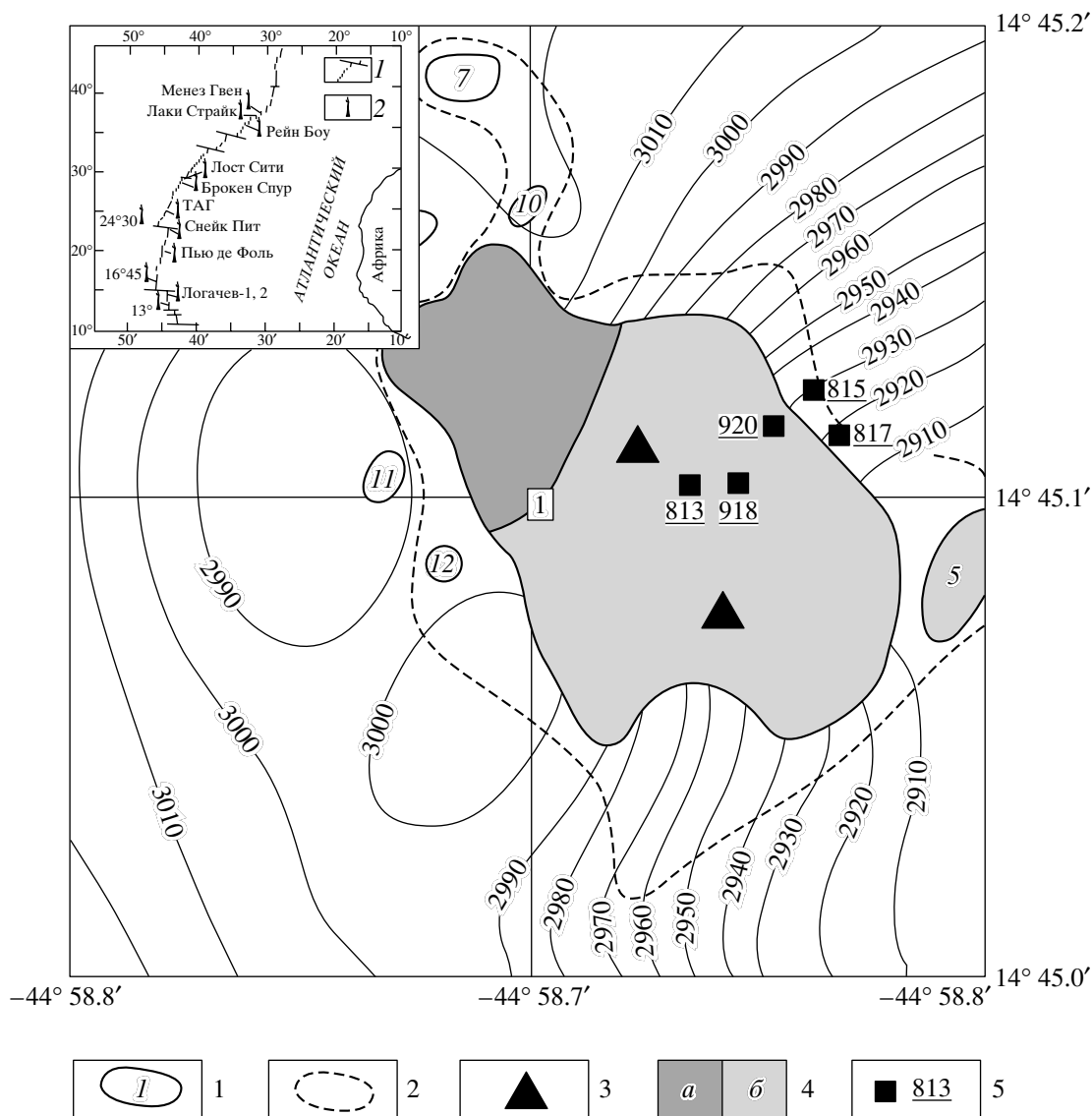


Рис. 1. Гидротермальное поле Логачев-1.

1 – контуры рудных тел и их номера; 2 – контуры рудоносных осадков; 3 – активные высокотемпературные источники; 4 – зоны рудной специализации: *a* – медная, *б* – железо-цинковая; 5 – станции опробования и их номера.

щелачивания, по которым развиваются арагонит, атакамит, кальцит, доломит, реже гидроксиды железа. Максимально развиты описанные процессы по периферии сульфидных образований.

Электронно-микроскопические исследования.

Под электронным микроскопом изучалась поверхность и внутреннее строение (на свежем сколе) сульфидных образований в рудоносных осадках. Они имеют изометричную или неправильно-овальную форму с неровными извилистыми границами, изъеденными кальцитом, доломитом (рис. 3). Иногда выявляется органогенная текстура стяжений (см. рис. 3г). Как внутри, так и с поверхности, сульфидные агрегаты в осадках неплотные, пористые, состоят из неплотно сросшихся гексаго-

нальных, иногда уплощенных, поперечно-пластинчатых кристаллов бипирамидальной (боченковидной) формы размером 15–20 мкм по длинной оси и диаметром от 4–8 мкм на вершинах до 10–15 мкм в их средней части (рис. 4).

Лишь отдельные участки сохраняются в виде плотных однородных масс, которые состоят из сросшихся разноориентированных кристаллов сульфидов меди (см. рис.3б). При растворении, которое обычно начинается вдоль границ зерен, выявляется хорошо выраженная кристаллическая структура агрегатов (см. рис. 4а, 4б). Кристаллы становятся сильно трещиноватыми, особенно вдоль плоскостей спайности. На поверхности сульфидных скоплений и в пустотах растворения

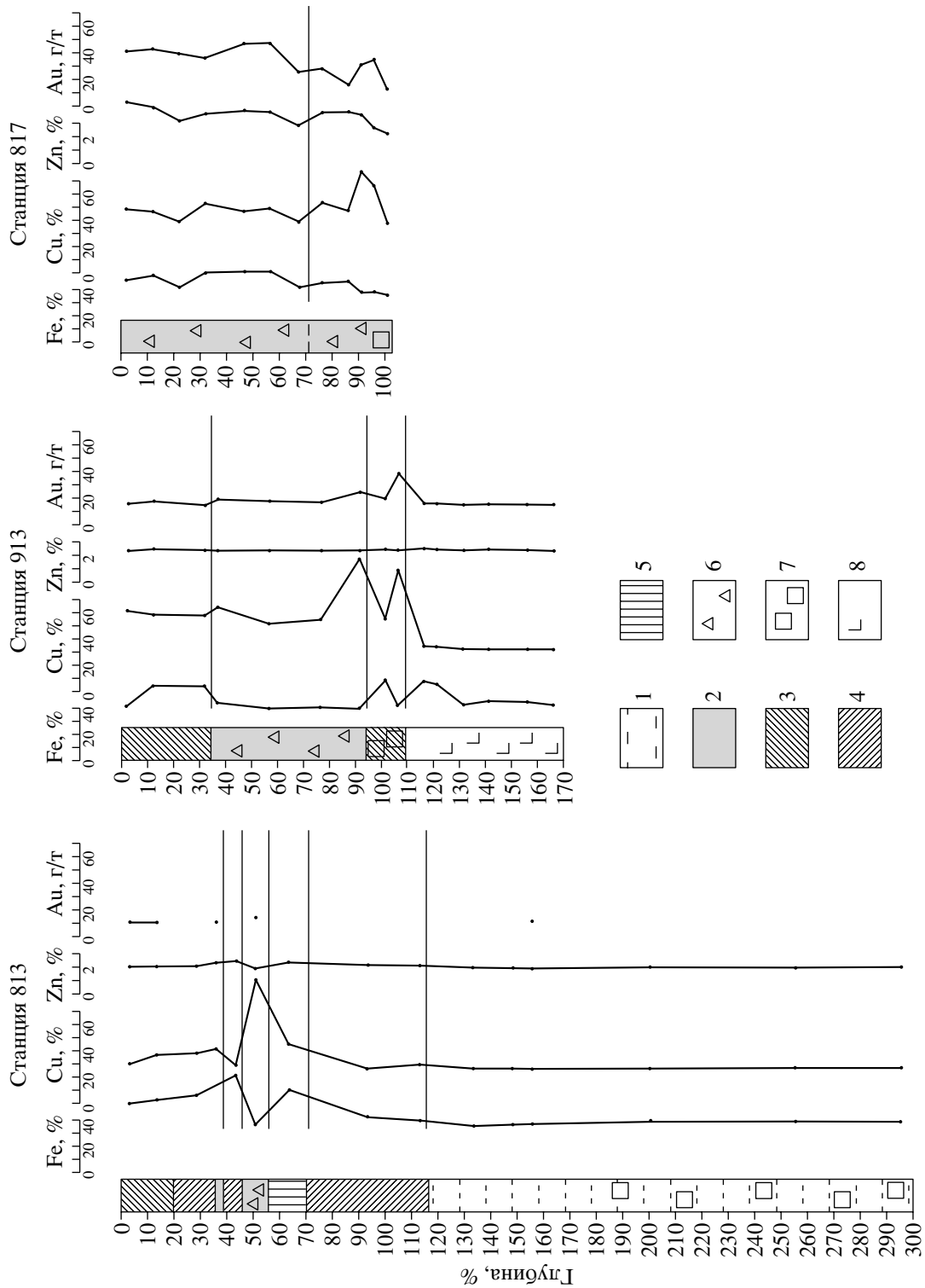


Рис. 2. Литологические колонки скважин, пройденных в медной зоне рудного тела 1 поля Логачев-1.

1 – пелагические осадки (бежевый карбонатный ил); 2–5 – рудоносные илы: 2 – черный, 3 – коричнево-черный, красно-коричневый, 4 – оранжевый, 5 – серо-зеленый; 6 – рудные образования (видимые макроскопически); 7 – обломки измененных пород; 8 – красные брекчированные серпентинизированные перидотиты и габброиды.

трещиноватость кристаллов увеличивается, на их боковых гранях появляются многочисленные поры выщелачивания размером от десятых долей

микрона до 8–10 мкм (см. рис. 4в). На кристаллы сульфида меди нарастают мелкие (1–2 мкм) шарообразные конкреции атакамита, карбона-

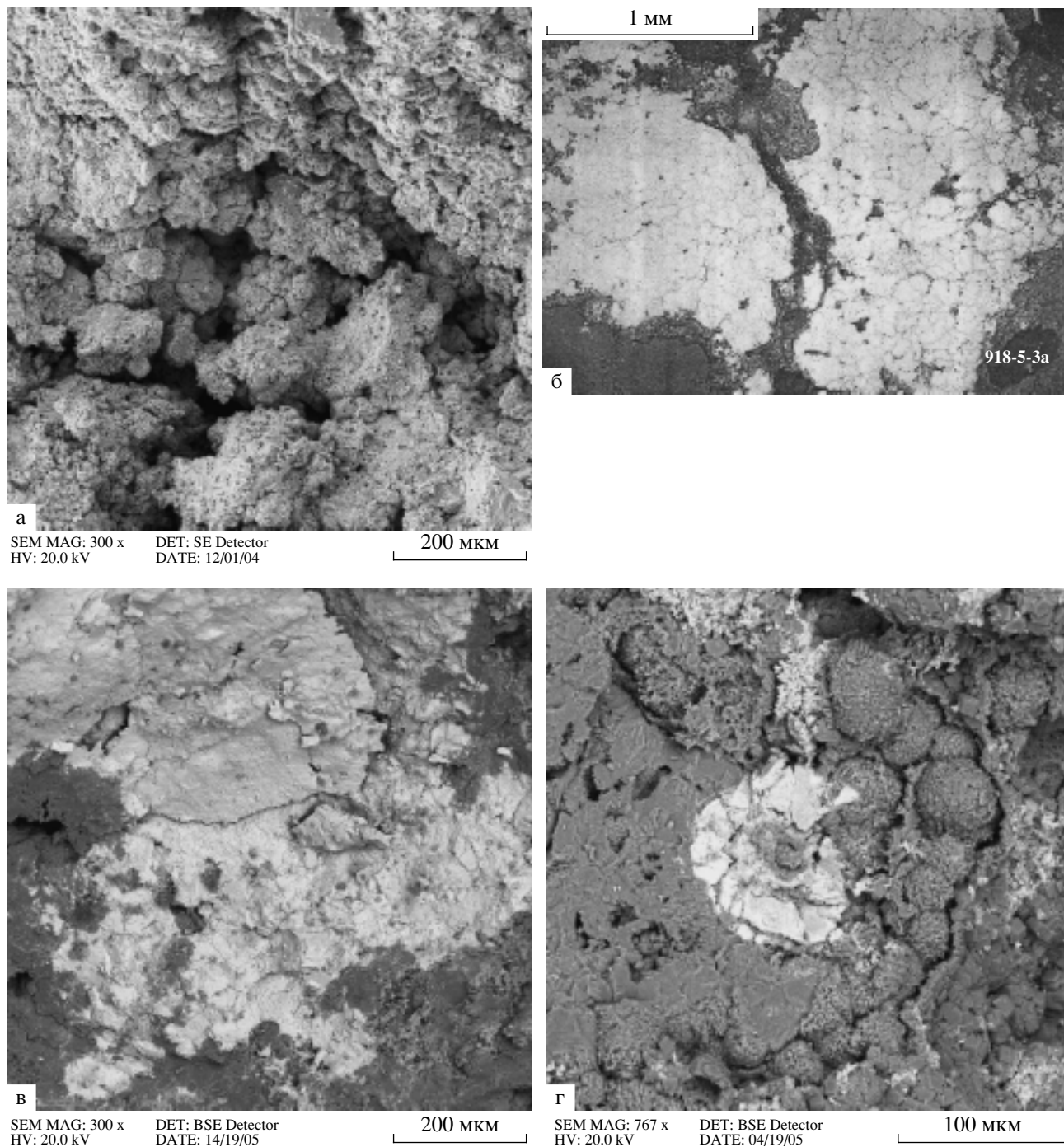


Рис. 3. Строение сульфидных образований под электронным микроскопом.

а – общий вид поверхности сульфидного стяжения во вторичных электронах, обр. 918-5 (ст. 918, инт. 57–62 см); б – тонкозернистая аллотриоморфная структура скоплений сульфидов меди (светлое), замещаемых с краев и по границам зерен карбонатами (темно-серое), полированный шлиф, обр. 918-5, инт. 57–62 см; в – характер замещения сульфидных образований (светлое) карбонатами (темное), обр. 918-2 (ст. 918, инт. 35–37 см); г – органигенная (по фораминиферам ?) структура сульфидных выделений (светлое), по которым развивается ромбоэдрический доломит, обр. 918-2 (б–г – в обратно-отраженных электронах).

тов(?), мельчайшие глобулы и их скопления, тонковолокнистые образования в виде “мха”, представляющие собой, по-видимому, колонии частично fossilized микроорганизмов

(см. рис. 4в, 4г). Энергодисперсионные спектры показывают присутствие в измененных сульфидах меди значимых количеств углерода и кислорода. Подобные органические скопления разви-

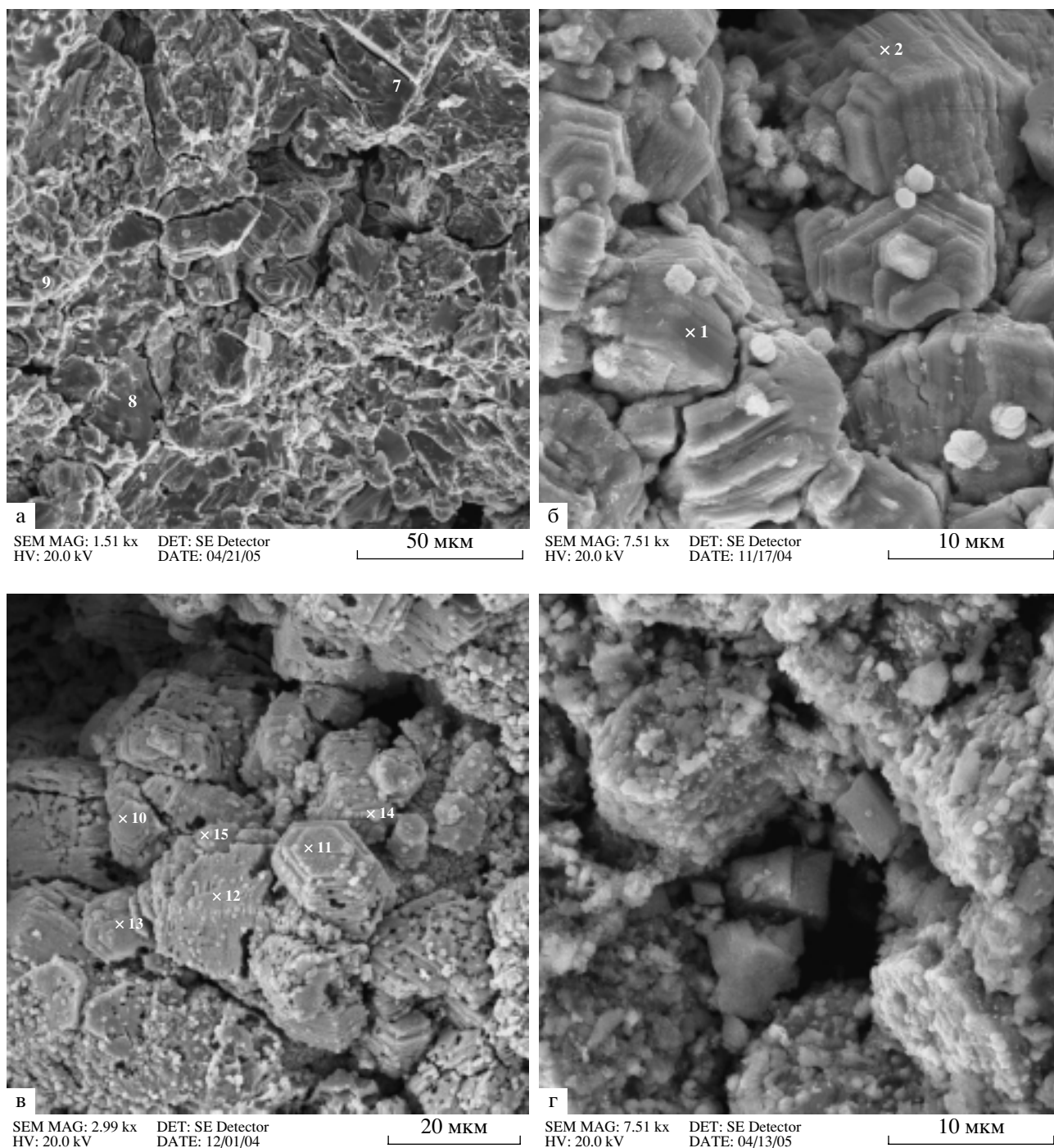


Рис. 4. Изменение сульфидов меди в осадках поля Логачев-1. Электронные фотографии. Обр. 918-5, свежий скол (ст. 918, инт. 57–62 см).

а – начальная стадия разрушения, в массивных рудах при растворении выявляется гексагональная форма сульфида меди (центральная часть снимка), на вершинах кристаллов и в пустотах выщелачивания – единичные глобулярные образования, сформированные микроорганизмами; б – то же при большем увеличении, состав кристаллов близок к Cu_2S ; в – более интенсивно измененный участок: в кристаллах появляются многочисленные поры, пустотки растворения, на гранях и в пустотах – колонии микроорганизмов (наряду с Cu и S присутствуют углерод и кислород); г – полное замещение сульфидов колониями микроорганизмов и карбонатами, в пустотке – кристаллы кальцита.

ваются и по трещинам спайности, в пустотках выщелачивания, вследствие чего отдельные кристаллы теряют свою форму и почти полно-

стью разрушаются (см. рис. 4г). Крупные пустоты на поверхности сульфидных образований выполнены друзами хорошо оформленных шестоватых

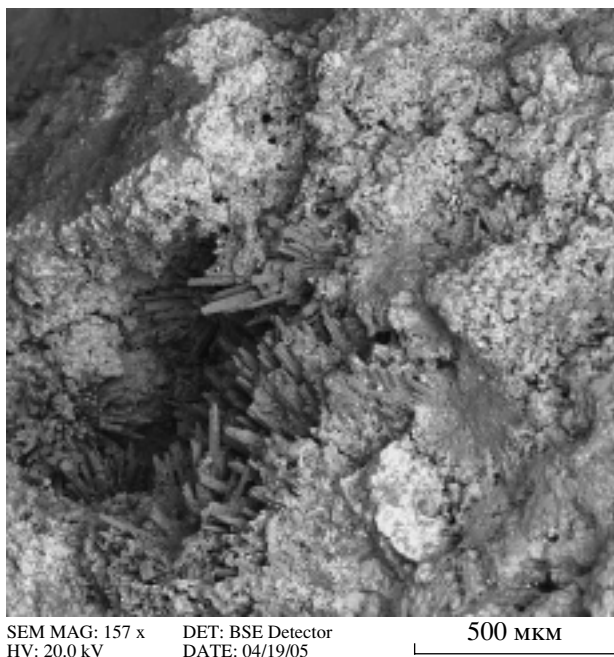


Рис. 5. Кристаллы арагонита в пустотах растворения на поверхности сульфидных агрегатов. Электронная фотография, обр. 918-5.

кристаллов арагонита (рис. 5). В более плотных массах карбонаты образуют псевдоморфозы по сульфидным агрегатам.

Рентгенометрические исследования. Результаты рентгенометрических исследований минерального состава осадков, обобщенные по всем изученным станциям, приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, основными породообразующими минералами осадков являются карбонаты (кальцит, арагонит и доломит), гетит, а также аутигенные и обломочные силикатные минералы. Впервые отмечены магнезит и (по данным энергодисперсионных спектров) сидерит. Из минералов меди, кроме сульфидов, широким распространением пользуются атакамит и клиноатакамит.

Идентификация сульфидов меди производилась рентгеновскими методами: дифрактометрии, дебаевским фотометодом порошка и фотометодом одиночного кристалла в камере Гандольфи. Сульфиды меди установлены на трех из изученных станций, образующих меридиональный профиль: 813, 918, 817. В колонке станции 815 из сульфидов установлен только сфалерит, на станции 920 сульфиды рентгенофазовым анализом в настоящем исследовании не установлены. Как видно из табл. 1, в сульфидных рудах осадков поля Логачев-1 присутствуют все известные в настоящее время минералы системы Cu-S, но наиболее широким распространением пользуются высокомедистые сульфиды халькозин-дигенитового ряда. Минералы джирит-ковеллинового ря-

да присутствуют в качестве второстепенных и редких. В большинстве проб идентифицируется роксбиит в смеси с джарлеитом, реже – с джарлеитом и анилитом, иногда встречается мономинеральный джарлеит и смесь его с анилитом, дигенитом. В некоторых пробах вместе с роксбиитом и джарлеитом присутствует в небольшом количестве халькозин, в единичных пробах обнаружен мономинеральный халькозин. Отдельные сульфидные скопления в рудоносных осадках сложены почти мономинеральным роксбиитом.

Широкое развитие роксбиита в металлоносных осадках поля Логачев-1 представляет особый интерес. Этот минерал был лишь недавно впервые установлен в океанских рудах [Семкова, Степанова, 2004] и недостаточно описан в отечественной литературе. В то же время он имеет большое значение для трактовки условий минералообразования, поэтому в настоящей работе мы остановимся на нем подробнее. Как упоминалось выше, роксбиит впервые детально был изучен в континентальных рудах и концентратах обогащения на месторождении Олимпик Дам [Mumme et al., 1988]. Монокристалльные исследования роксбиита из концентрата позволили авторам упомянутой работы интерпретировать его структуру как моноклинную, основанную на гексагональной плотнейшей упаковке атомов серы с параметрами элементарной ячейки $a = 53.79$, $b = 30.90$, $c = 13.36$ Å. Результаты рентгеновских исследований мономинерального роксбиита и смеси из сульфидных образований поля Логачев-1 приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, значение основных отражений идентичны приведенным в картотеке ASTM [Mumme et al., 1988], лишь значение наиболее сильной линии в кристалликах, проанализированных в камере Гандольфи, несколько выше (1.948 и 1.943) по сравнению с данными ASTM (1.938), что может быть связано с примесью джарлеита. По уточненным индексам hkl , Т.В Семковой удалось точнее определить параметры элементарной ячейки роксбиита из осадков поля Логачев-1, которые составляют $a = 53.693 \pm 0.054$; $b = 30.895 \pm 0.018$; $c = 13.332 \pm 0.017$ Å; $\beta = 89.72 \pm 0.016$ (табл. 3).

По результатам рентгеновского и микрорентгено-спектрального анализов проведено сопоставление распределения сульфидов меди по простиранию металлоносных осадков (табл.4). Как видно из таблицы, высокомедистые сульфиды халькозин-дигенитового ряда пользуются повсеместным распространением, маломедистые сульфиды джирит-ковеллинового ряда развиты преимущественно за пределами рудного тела (ст. 817). Распределение сульфидов меди по вертикали изучено пока недостаточно. По колонкам станций 813 и 817 наблюдается смена вверх по разрезу преимущественно сульфидных форм выделения меди хлоридными. В перекрывающих меденосные го-

ризонты красноцветных слоев ст. 813 из медьсодержащих минералов фиксируется только атакамит, в подстилающих (ст. 813 и 918) присутствуют лишь гидроксиды железа. В колонке ст. 817, полностью представленной черными рудосносными осадками (см. рис. 2), нижняя часть разреза содержит большое количество разнообразных сульфидов меди, а также атакамит, клиноатакамит, халькопирит, пирит, сфалерит. Вверх по разрезу количество сульфидов меди существенно снижается, и представлены они преимущественно маломедистыми членами ряда – яроуитом и ковеллином. Кроме них здесь присутствуют атакамит и клиноатакамит, а также пирит и сфалерит. В наиболее изученной колонке ст. 918 в распределении сульфидов по разрезу отчетливых закономерностей не выявляется.

Химический состав сульфидов меди. Методом РСМА изучены наиболее распространенные и образующие мономинеральные выделения сульфиды меди: халькозин, джарлеит и роксбиит (табл.5). Составы халькозина и джарлеита соответствуют стандартным. Средний состав роксбиита отвечает формуле $Cu_{1,80}S$ при колебаниях от $Cu_{1,72}S$ до $Cu_{1,90}S$. По опубликованным данным, состав природного и синтетического роксбиита может меняться в пределах соотношений Cu/S от 1.75 до 1.86 [Cavalotti, Salvago, 1969; Flamini et al., 1973; Koch, McIntyre, 1976; Brag et al., 1979; Mumme et al., 1988]. В экспериментах по химическому синтезу путем выщелачивания меди из синтетического халькозина 1% раствором соляной кислоты при комнатной температуре подобная фаза имела средний состав $Cu_{1,788}S$ при колебаниях от $Cu_{1,765}S$ до $Cu_{1,790}S$ [Flamini et al., 1973]. Промежуточным продуктом выщелачивания был джарлеит. В образцах с максимальным содержанием меди ($Cu_{1,79}S$), по данным рентгеновского анализа, присутствует примесь джарлеита, а в образцах с самым низким содержанием меди ($Cu_{1,765}S$) – примесь анилита. Вероятно, в полученных нами результатах крайние значения отношения Cu/S также могут быть связаны с примесями ассоциирующих с роксбиитом минералов – анилита, дигенита или джарлеита, что отражается и в результатах рентгеновских анализов. Особенностью роксбиита из месторождений Эл-Тинайт и Олимпик Дам является примесь Fe в составе минерала, которой придается стабилизирующая роль [Mumme et al., 1988]. Так, состав природного роксбиита в стратиформном Cu-U-Au месторождении Олимпик Дам в среднем соответствует формуле $Cu_{1,80}Fe_{0,03}S$ ($Me_{1,83}S$) при колебаниях $Me_{1,80-1,85}S$. Однако представлениям о стабилизирующей роли железа противоречат эксперименты по выщелачиванию меди из синтетического халькозина, в которых получался роксбиит без примеси Fe. Полученная фаза состава $Cu_{1,788}S$ сохраняла устойчивость до температуры 50°C, при которой

Таблица 1. Минералы поля Логачев-1, по данным рентгено-фазового анализа

Минерал	Формула	Распространение
<i>Сульфиды</i>		
Халькозин	Cu_2S	□
Джарлеит	$Cu_{1,93-1,96}S$	■
Роксбиит	$Cu_{1,75-1,82}S$	■
Дигенит	$Cu_{1,75-1,78}S$	□
Анилит	$Cu_{1,75}S$	+
Джирит	$Cu_{1,5-1,6}S$	+
Спионкопит	$Cu_{1,4}S$	+
Яроуит	$Cu_{1,1}S$	□
Ковеллин	$Cu_2CuS(S_2)$	□
Борнит	Cu_3FeS_4	+
Халькопирит	$CuFeS_2$	□
Пирит	FeS_2	□
Марказит	FeS_2	+
Сфалерит (?)	ZnS	□
<i>Хлориды</i>		
Атакамит	$Cu_2Cl(OH)_3$	■
Клиноатакамит	$Cu_2Cl(OH)_3$	□
Паратакамит	$(Cu,Zn)_2Cl(OH)_3$	+
<i>Оксиды</i>		
Тенорит	CuO	+
Треворит (?)	$NiFe_2O_4$	+
Гётит	$HFeO_2$	■
Гематит	Fe_2O_3	+
Пирохроит	$Mn(OH)_2$	+
Кварц	SiO_2	□
<i>Карбонаты</i>		
Кальцит ¹	$CaCO_3$	■
Арагонит	$CaCO_3$	■
Магнезит	$(Mg, Fe)CO_3$	+
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	□
Сидерит (?)*	$FeCO_3$	+
<i>Сульфаты</i>		
Девиллин (?)	$CaCu_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$	+
Гипс	$Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$	+
Брошантит	$Cu_4(SO)_4(OH)_6$	+
Барит	$BaSO_4$	+
<i>Силикаты</i>		
Анортит	$(Ca,Na)(Al_2Si_2O_8)$	□
Альбит	$NaAlSi_3O_8$	+
Шабазит	$Ca_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 12H_2O$	+
Нонтронит	$Fe_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	+
Амфиболы		+
Хризотил ²	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	□
Тальк ³	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$	□
Джонесит (?)	$K_2Ba_4Ti_4Al_2Si_{10}O_{36} \cdot 6H_2O$	+
Mg-хлорит	$(Mg_5Al)(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	■
Смешанослойные		□
Смектиты		□

Примечание. Минералы: ■ – главные, □ – второстепенные, + – аксессуарные.

* – по данным РСМА; ¹ – иногда магнезиальный; ² – возможно, никельсодержащий (непунит [ASTM 25-524]); ³ – возможно, никельсодержащий (уиллемсит [ASTM 22-711]).

Таблица 2. Межплоскостные расстояния роксбиита

Роксбиит JCPDS 23-958 [Mumme et al., 1988]		Роксбиит поля Логачев-1					
		Обр. М-2 (стенка канала) Гандольфи		Обр. 918-6 (стяжение в осадках, ст. 918) Гандольфи		Обр. 918-20/2 (стяжение в осадках, ст. 918) Дифрактометр	
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
10	6.72	2	5.208				
10	4.75					5	4.22Ø
20	4.24						
10	3.88						
30	3.60					7	3.583
55	3.35	2	3.348	4	3.34	20	3.345
5	3.16	1	3.165				
45	3.00	2	3.003	3	2.990	25	2.994
75	2.864	2	2.871 ¹	4	2.859	35	2.856
65	2.630	5	2.629	7	2.631a	35	2.623
35	2.537					35	2.530
		2	2.518 ¹				
25	2.452					15	2.444
90	2.374	8	2.389 ¹	9	2.381	50	2.370
10	2.300						
15	2.238					15	2.254
10	2.178					10	2.171
10	2.123	3	2.132	5	2.133		
10	2.023	1	2.035				
10	1.979						
5	1.962						
100	1.938	10	1.948 ¹	9	1.943	100	1.933
10	1.896						
90	1.861	9	1.863	10	1.861	55	1.855
10	1.794						
10	1.762						
5	1.705						
40	1.678	4	1.675	6	1.672	20	1.673
5	1.656						
20	1.628	3	1.631	4	1.624	10	1.624ш
5	1.584						
10	1.560						
10	1.540						
5	1.526						
20	1.501			3	1.497	7	1.497ш
10	1.482						
10	1.463						
10	1.444						
10	1.431						
10	1.399						
	1.342			2	1.340		
	1.268						
	1.246						
	1.186						
	1.134						
				3	1.086 ²		
				1	1.070		
				2	1.032		

Примечание. ¹ – отражения джарлeita или совпадающие с джарлeitом; ² – отражения халькозина.

Таблица 3. Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки роксбиита из осадков станции № 817 гидротермального поля Логачев-1

Роксбиит, ASTM 23-958 [Mumme et al., 1988]			Роксбиит поля Логачев-1,обр. 817-9/2, гл. 86–88 см)		
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>h k l</i>
6.72	10	4 4 0			
6.72	10	0 0 2			
4.75	10	8 0 2			
4.75	10	4 4 2			
4.25	20	12 2 0			
4.24	20	10 0 2	4.24*	20	12 0 1
3.88	10	8 6 1			
3.88	10	0 8 0			
3.600	30	3 7 2	3.603*	35	3 7 2
3.600	30	1 5 3			
3.350	55	16 0 0	3.352*	65	12 4 2
3.160	5	6 0 4			
3.000	45	8 0 4	3.004*	50	16 0 2
2.864	75	18 2 1	2.864*	90	18 2 1
2.864	75	12 8 1			
2.630	65	20 0 1	2.628*	60	10 10 1
2.630	65	10 10 1			
2.537	35	20 4 0	2.535*	40	16 4 3
2.537	35	0 10 3			
2.452	25	1 5 5	2.446*	25	12 8 3
2.452	25	22 0 0			
2.374	90		2.374*	95	20 4 2
2.300	10	10 10 3			
2.300	10	6 6 5			
2.238	15	1 13 2			
2.238	15	8 6 5			
2.178	10	5 1 6			
2.178	10	1 3 6			
2.123	10	6 14 1			
2.023	10				
1.979	10				
1.962	5				
1.938	100	0 16 0	1.934*	100	25 1 3
1.938	100	0 8 6			
1.896	10	1 1 7			
1.896	10	0 2 7			
1.861	90	8 8 6	1.860*	75	12 6 6
1.794	10				
1.762	10				
1.705	5				
1.679	40		1.677 ^Д	30	24 12 1

$a = 53.693 \pm 0.054$
 $b = 30.895 \pm 0.018$
 $c = 13.332 \pm 0.017$
 $\beta = 89.72 \pm 0.16$

Примечание. Д – широкие, диффузные пики, * – пики, использованные для расчета параметров элементарной ячейки.

Таблица 4. Распределение сульфидов меди в осадках поля Логачев-1, по данным рентгеновского анализа (дифрактометрия, дебаграммы) и РСМА

Название минерала	Химическая формула	Станция		
		813	918	817
Халькозин	$Cu_{2.01-2.03}S^*$		■	□
Джарлеит	$Cu_{1.94-1.97}S^*$	■	□	□
Роксбиит	$Cu_{1.72-1.90}S^*$	□	■	■
Дигенит	$Cu_{1.75-1.78}S$			■
Анилит	$Cu_{1.75}S$		□	
Джирит	$Cu_{1.5-1.6}S$			□
Спионкопит	$Cu_{1.4}S$			+
Ярроуит	$Cu_{1.1}S$			■
Ковеллин	CuS	□		+

Примечание. Минералы: ■ – главные; □ – второстепенные; + – редкие.

* – составы минералов, исследованных в данной работе (см. табл. 5).

начинался частичный переход ее в дигенит. При 90°C фаза полностью переходила в дигенит.

В роксбиите поля Логачев-1 содержание железа колеблется от 0 до 1.35%, составляя в среднем 0.52%, что соответствует формуле $Cu_{1.80}Fe_{0.01}S$,

близкую к составу роксбиита из Олимпик Дам. Интересно, что в проанализированных нами образцах халькозина и джарлеита поля Логачев-1 железо не определяется.

Сопоставление с сульфидами меди в сульфидных трубках гидротермальных построек поля Логачев-1 на дне океана. Как было показано ранее [Габлина и др., 2000; Мозгова и др., 2005], в современных сульфидных постройках гидротермального поля Логачев-1 на дне океана развиты все известные нестехиометрические минералы системы Cu-S, но преобладают высокомедистые сульфиды халькозин-дигенитового ряда, представленные преимущественно тонкими двухфазными смесями джарлеита и анилита. Результаты их рентгеновского анализа представлены в табл. 6. Состав смесей колеблется от 1.83 до 1.92 Cu/S, составляя в среднем (по 14 анализам) 1.87. Содержание железа в них меняется от 0 (в прожилках) до 1–3% (при метасоматическом замещении сульфидами меди халькопирита, изокубанита). Халькозин присутствует в виде редко встречающейся примеси с джарлеитом и другими сульфидами меди. Форма кристаллов халькозина в виде гексагональных бипирамид, сохранившихся на стенках трубы (рис. 6), свидетельствует об отложении его из гидротермальных растворов в высокотемпературной (>103°C) гексагональной модификации. По габитусу и размерам они аналогичны описан-

Таблица 5. Состав сульфидов меди в осадках поля Логачев-1, по данным РСМА

№ обр.	Местонахождение образца	№ анализов	Cu	Fe	Ca	S	Сумма	Формула	Минералы, по данным рентгеновского анализа
918-5	Станция 918 инт. 57–62 см	4	80.54	–	0.30	21.37	102.21	$Cu_{1.90}S$	Роксбиит с примесью джарлеита
	»	5	75.82	1.35	0.14	21.45	98.78	$Cu_{1.78}Fe_{0.04}S$	»
	»	6	76.95	0.21	0.43	21.50	99.09	$Cu_{1.80}S$	»
	»	8	76.97	0.52	0.25	22.54	100.29	$Cu_{1.72}Fe_{0.01}S$	»
	Среднее из 4		77.57	0.52	0.28	21.71	100.08	$Cu_{1.80}Fe_{0.01}S$	»
918-5	Станция 918 инт. 57–62 см	1	78.36	–	0.20	20.10	98.66	$Cu_{1.97}S$	Джарлеит
»	»	2	80.26	–	0.25	20.63	101.15	$Cu_{1.96}S$	Джарлеит
»	»	3	79.01	–	–	20.60	99.61	$Cu_{1.94}S$	»
	Среднее из 3		78.512	0.164	–	20.597	99.273	$Cu_{1.95}S$	»
918-2	Станция 918 инт. 35–37 см	9	78.63	0.21	0.19	19.53	98.56	$Cu_{2.03}S$	Халькозин
»	»	11	78.39	–	–	19.65	98.03	$Cu_{2.01}S$	»
	Теоретический состав халькозина		79.86	–	–	20.14		Cu_2S	
	Состав джарлеита [Roseboom, 1966]		79.53	–	–	20.47		$Cu_{1.96}S$	
	Состав роксбиита [Mumme et al., 1988]			–	–			$Cu_{1.74-1.82}S$	

Таблица 6. Рентгенограммы джарлеит-анилитовых смесей из руд поля Логачев-1 (кристаллы на стенке трубы)

Джарлеит [Roseboom, 1966]		Анилит синтетический (Cu ₇ S ₄) [Morimoto et al., 1969]		Джарлеит-анилитовые смеси поля Логачев-1 (станция 12)			
				преобладает джарлеит		преобладает анилит	
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
1	4.28						
1	3.89						
2	3.752						
2	3.586						
5	3.386	20	3.36	2	3.3475	1	3.4267
1	3.35	1	73.32			1	3.3669
3	3.282						
		57	3.20			7	3.2000
3	3.192			1	3.1652		
2	3.100						
3	3.04						
3	3.01			2	3.0026	2ш	3.0337 ²
2	2.89						
2	2.87			2	2.8707		
1	2.82	65	2.77			8ш	2.7894
1/2	2.73	6	2.75				
1	2.69	14	2.69				
1	2.654			5	2.6290	1	2.6523 ²
1/2	2.595	29	2.59				
1	2.557	31	2.54			1	2.5397
1/2	2.514			2	2.5184		
1	2.477						
1/2	2.41						
9	2.387	10	2.39	8	2.3890	3	2.3984 ²
1/2	2.289						
		39	2.16			5	2.1543
1/2	2.142	15	2.13	3	2.1322 ¹		
1/2	2.107						
1	2.069						
1/2	2.047	5	2.05	1	2.0353	1	2.0619
9	1.964						
9	1.957	100	1.956	10	1.9479 ¹	10	1.9598
10	1.871	10	1.873	9	1.8634	4	1.8742 ²
		3	1.847				
1	1.693						
1	1.683	35	1.677	4	1.6754 ¹	4ш	1.6837 ²
				3	1.6315		

Примечание. ¹ – линии анилита или общие у джарлеита и анилита; ² – линии джарлеита или усиленные джарлеитом.

ным выше кристаллам, слагающим сульфидные выделения в осадках. Отличие заключается в том, что кристаллы сульфидов меди на стенках

трубы более плотные, практически не трещиноватые. Они в различной степени растворены с краев и полностью замещены нестехиометичес-

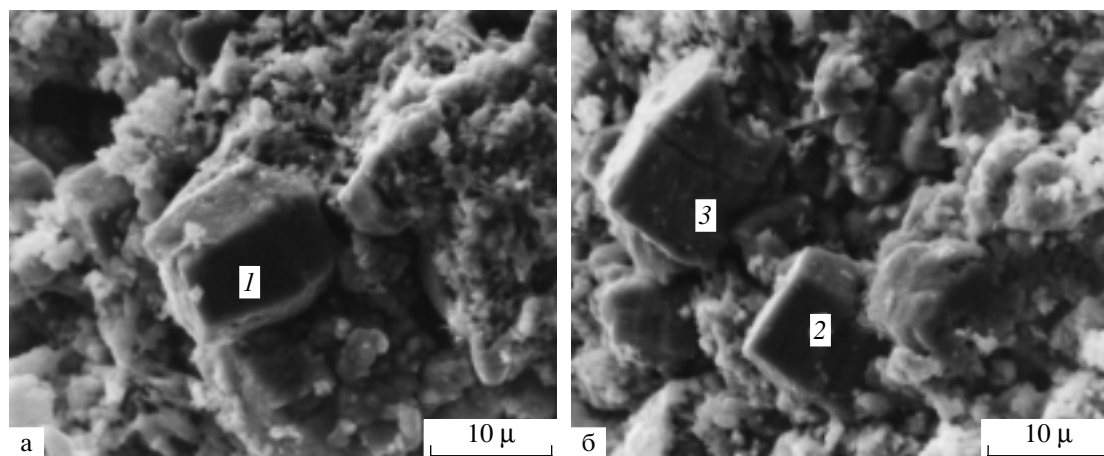


Рис. 6. Кристаллы сульфидов меди на стенках активной трубы поля Логачев-1 под электронным микроскопом. а – кристалл сульфида меди в форме гексагональной бипирамиды состава $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$ (1); б – трещиноватые и корродированные гексагональные кристаллы сульфидов меди, состав нижнего кристалла $\text{Cu}_{1.56}\text{S}$ (2), верхнего, более интенсивно корродированного $\text{Cu}_{1.49}\text{S}$ (3).

кими сульфидами меди. Их состав меняется от $\text{Cu}_{1.49}\text{S}$ до $\text{Cu}_{1.86}\text{S}$, железо не фиксируется. Рентгеновским анализом в этих кристалликах идентифицированы смеси джарлеита и анилита, а также смеси этих минералов с маломедистыми сульфидами джирит-ковеллинового ряда – спионкопитом и яроуитом. В единичных случаях идентифицирован роксбит, межплоскостные расстояния которого приведены в табл. 2. В распределении сульфидов меди в гидротермальных постройках на поверхности дна в пределах рудного тела 1 отмечаются определенные закономерности. Так, реликты гексагонального халькозина в виде кристалликов на стенке трубы встречены в районе активного гидротермального источника. Дальше от активных источников в пределах Cu-зоны развиты анилит-джарлеитовые смеси, которые замещают сульфиды железа (пирит и др.) и железа-меди (халькопирит, борнит и др.). Минералы джирит-ковеллинового ряда встречаются повсеместно, замещая все другие сульфиды. Некоторые маломедистые сульфиды меди, особенно ковеллин, чаще отмечаются в участках Cu-зоны, приближенных к активным источникам. Последовательность выделения сульфидов меди может быть разной: 1) джарлеит – анилит – джирит – спионкопит – яроуит – ковеллин; 2) халькозин – джарлеит (\pm анилит) – спионкопит – яроуит; 3) джарлеит (анилит) – ковеллин; 4) халькозин – джарлеит – роксбит.

В рудоносных осадках поля Логачев-1 сульфиды меди также представлены преимущественно членами высокомедистого халькозин-дигенитового ряда. Однако, в отличие от гидротермальных построек на поверхности дна, в осадках основными рудообразующими минералами являются джарлеит и роксбит, а дигенит и анилит

встречаются значительно реже. Судя по форме сульфидных кристаллов, характерной для высокотемпературной гексагональной модификации халькозина, и присутствию мономинеральных выделений халькозина, а также идентификации его в полиминеральных смесях, сульфидные скопления в осадках в настоящее время представляют собой параморфозы моноклинного халькозина и нестехиометрических минералов (джарлеита и роксбита) по гексагональному халькозину. Замещение в таком случае могло происходить по схеме: халькозин – джарлеит – роксбит. Судя по составу некоторых полиминеральных смесей, в первичных рудах мог присутствовать высокотемпературный дигенит, в результате распада которого после снижения температуры возникали низкотемпературный дигенит, анилит или смеси анилита и джарлеита. Дальнейшие изменения сульфидов приводили к образованию маломедистых минералов джирит-ковеллинового ряда, а затем атакамита, клиноатакамита и других окисленных минералов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление состава и характера изменения сульфидов меди в сульфидных гидротермальных образованиях на дне океана и в рудоносных осадках свидетельствует о том, что они имеют ряд общих черт, но и существенные различия. Сходство заключается, прежде всего, в преобладании в составе Cu-руд высокомедистых нестехиометрических минералов халькозин-дигенитового ряда, в присутствии реликтов высокотемпературного гексагонального халькозина и в том, что сульфиды меди развиваются по более ранним сульфидам железа и меди-железа, а замещаются маломедис-

тыми сульфидами джирит-ковеллинового ряда. Основные различия заключаются в форме выделения сульфидов меди и в их составе.

Присутствие реликтов гексагонального халькозина означает, что и те, и другие образования были изначально сформированы в условиях повышенных температур – под действием гидротермальных флюидов, в которых концентрация меди со временем возрастала, а содержание сульфид иона снижалось. Известно, что высокотемпературная гексагональная форма халькозина не закаливается и при снижении температуры окружающей среды < 103°C переходит в моноклинную модификацию [Roseboom, 1966; Djurle, 1958 и др.], стабильность которой, в свою очередь, ограничена химическими параметрами: в водной среде в присутствии даже небольшого количества реакционно-способного кислорода халькозин теряет часть меди и переходит в джарлеит. Последующими продуктами растворения (выщелачивания меди) могут быть роксбиит, анилит и минералы джирит-ковеллинового ряда.

В гидротермальных сульфидных трубах поля Логачев-1 на дне океана сульфиды меди иногда осаждались на внешних стенках труб в виде гексагонального халькозина (см. рис. б). Но в основном они развивались по трещинам и путем метасоматического замещения наружных стенок труб, сложенных сульфидами железа и меди-железа (борнитом, халькопиритом, изокубанитом, пиритом и др.) [Габлина и др., 2000], формируя концентрическую зональность. Такая зональность наиболее детально рассмотрена на примере сульфидных построек Рейнбоу [Бородаев и др., 2004]. Ее формирование связывается с функционированием зоны геохимического противоречия, обусловленного взаимодействием горячих кислых метан- и сероводородсодержащих гидротермальных рассолов с холодной слабощелочной кислородсодержащей морской водой. Образование внешней зоны, сложенной сульфидами меди, отражает падение концентрации сульфид-иона и рост окислительного потенциала в направлении от канала поступления гидротерм к наружным стенкам, контактирующим с окружающей морской водой. В момент изучения сульфиды меди в сульфидных постройках были представлены нестехиометрическими минералами, в основном двухфазными джарлеит-анилитовыми смесями, в меньшей степени маломедистыми сульфидами джирит-ковеллинового ряда и в редких случаях роксбиитом. Преобладание нестехиометрических минералов и наблюдаемые структуры замещения свидетельствуют о том, что сразу после отложения сульфиды меди, находящиеся в постоянном контакте с морской водой, под ее воздействием начали разрушаться – терять медь и замещаться все менее медистыми сульфидами системы Cu-S. Широкое распространение анилита в этих рудах связывается с хоро-

шей сохранностью его в холодной морской воде (его устойчивость ограничена 30°C) и позволяет отнести его к типоморфным минералам океанских гидротермальных образований [Габлина и др., 2000].

В осадках поля Логачев-1 сульфиды меди присутствуют как в обломках сульфидных построек, погруженных в ил (ст. 813), так, вероятно, и в аутигенных сульфидных скоплениях, которые наиболее подробно рассмотрены на примере ст. 918. Как было показано (см. рис. 3), сульфидные образования имеют комковато-изометричную форму и состоят из плотно сросшихся гексагональных кристаллов, зачастую образующих псевдоморфозы по органическим остаткам. Их форма и органогенная текстура свидетельствуют в пользу аутигенного образования, а широко распространенные параморфозы сульфидов меди по гексагональному халькозину – о повышенных температурах образования, по-видимому, из просачивающихся сквозь неконсолидированный осадок термальных флюидов. Возможно, часть из них вначале представляла собой коллоидные сгустки, раскристаллизация которых протекала также при повышенных температурах (> 103°C – нижнего предела устойчивости гексагонального халькозина). Изученные сульфидные образования почти полностью состоят из сульфидов меди с редкими мелкими реликтовыми включениями пирита, халькопирита, борнита, сфалерита. Сульфиды развиты только в темноокрашенных, обогащенных органикой горизонтах, в перекрывающих красноцветных слоях присутствуют гидроксиды железа и атакамит – $Cu_2Si(OH)_3$, в подстилающих – преимущественно гидроксиды железа. Из этого следует, что сульфидообразование протекало в диагенезе в восстановительной обстановке донных илов, обогащенных органикой. Подобный механизм рудообразования известен для древних медистых сланцев Центральной Европы (пермские месторождения Мансфельд, Любин-Серошовице и др.), США (месторождение Уайт-Пайн в позднепротерозойских сланцах Нонсач), Африки и др. [White, 1971; Лурье, Габлина, 1972; Лурье, 1988; Габлина, 1997 и др.]. По-видимому, и в том, и другом случаях сульфидообразование происходит на биогеохимическом восстановительном сероводородном барьере, в качестве которого служат богатые органикой черные донные илы. Однако, если образование медистых сланцев осуществляется при разгрузке холодных или слабо разогретых, обогащенных металлами подземных вод в прибрежной зоне континентальных и окраинных морских бассейнов, то формирование рудоносных осадков на дне океана происходит в зонах гидротермальной активности в условиях повышенных температур и давлений. Возникающий здесь физико-химический барьер характеризуется резкой контрастностью всех параметров. Поэтому выделившиеся в

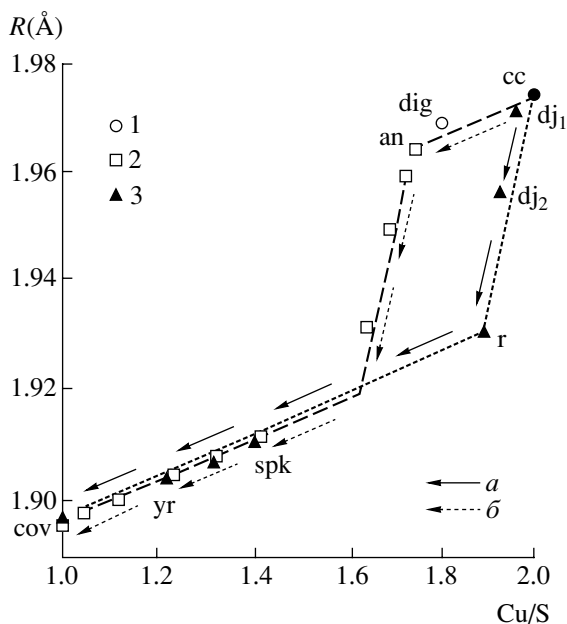


Рис. 7. Отношение состава и расстояния d при растворении зерен дигенита и халькозина, по [Whiteside, Goble, 1986]

1 – исходный материал; 2 – фазы выщелачивания с основными структурами, базирующимися на кубической плотнейшей упаковке; 3 – фазы выщелачивания со структурами, основанными на гексагональной плотнейшей упаковке. Стрелками показаны два пути выщелачивания халькозина: *a* – быстрое выщелачивание при высокой концентрации растворителя; *b* – медленное выщелачивание при слабой концентрации растворителя.

Cc – халькозин, dig – дигенит, an – анилит, dj₁ – джарлеит состава Cu_{1,96}S, dj₂ – джарлеит состава Cu_{1,93}S, r – роксбитоподобная фаза, spk – спикопит, yr – яруит, cov – ковеллин.

период активной гидротермальной деятельности высокотемпературные сульфиды – гексагональный халькозин и кубический дигенит, с ее прекращением неизбежно подвергаются трансформации. Гексагональный халькозин при снижении температуры переходит в моноклинную модификацию, высокий дигенит – в низкотемпературную псевдокубическую модификацию, анилит или анилит-джарлеитовые смеси. Дальнейшие их преобразования связаны с воздействием окружающих иловых вод.

В настоящее время в сульфидных рудах осадков преобладают роксбит и джарлеит, присутствуют халькозин и небольшие количества анилита и дигенита. Халькозин в виде мономинеральных участков сохраняется во внутренней части плотных скоплений, не подвергшейся воздействию иловых вод. С поверхности сульфидные агрегаты интенсивно растворяются и разрушаются иловыми водами, по-видимому, при участии окисляющих микроорганизмов (см. рис. 4). Это сопровождается преобразованием халькозина в нестехио-

метрические (содержащие окисленную медь) сульфиды меди, замещением сульфидов атакамитом, арагонитом, другими карбонатами и обогащением органическим углеродом. Одним из самых распространенных продуктов начального окисления халькозина в осадках является роксбит. Это – наиболее существенное отличие диагенетических (в осадке) преобразований сульфидов меди от гипергенных изменений их на дне океана (в непосредственном контакте с морской водой). Индикатором последних, как уже подчеркивалось, является анилит.

Различие минерального состава продуктов преобразования первичного халькозина, по-видимому, объясняется различием физико-химических условий среды, в которых происходили эти преобразования. Роксбит – обычный продукт в экспериментах по химическому и электрохимическому выщелачиванию меди из халькозина при комнатной температуре [Cavalotti, Salvago, 1969; Flamini et al., 1973; Brag, Lamache, 1979; Koch, McIntyre, 1976]. Экспериментально установлено, что при обычной температуре (~25°C) с ростом кислотности среды и увеличением окислительного потенциала более устойчивы сульфиды с меньшим количеством меди, что обусловлено окислением части меди до двухвалентного состояния. Д.Т. Рикард [Rickard, 1973], синтезировавший сульфиды меди в низкотемпературных условиях, близких к зоне окисления, путем взаимодействия Na₂S и Cu₂O в щелочной среде (pH > 7.65) получил джарлеит, в более кислой (pH < 7) – ковеллин. В экспериментах по выщелачиванию меди H₂SO₄ из джарлеита в медных концентратах Олимпик Дам роксбитоподобная фаза является первым переходным продуктом в серии фаз от джарлеита к ковеллину [Mumme et al., 1988]. Существенную роль играет время протекания реакции и концентрация раствора. Е.А. Косяк с соавторами [1980] при воздействии на природный халькозин 5%-ным раствором HCl через 1 сутки получили смесь халькозина и джарлеита, через 2 суток – джарлеит, через 3 суток – джарлеит и анилит, через 4 суток – анилит и через 36 суток – ковеллин. Л. Уайтсайд и Р. Гобл [Whiteside, Goble, 1986] проводили эксперименты по выщелачиванию меди из синтетического халькозина и дигенита кислым раствором сульфата железа различной концентрации. Растворение синтетического дигенита приводило к образованию сначала анилита, а затем метастабильных полиморфов джарита, спикопита, яруита, ковеллина и CuS₂, структура которых основана на кубической плотнейшей упаковке атомов серы. При растворении халькозина наблюдались два пути выщелачивания меди (рис. 7). В сильно разбавленном растворе (<10⁻² M) выщелачивание протекало медленно по схеме: халькозин – тетрагональный Cu_{1,96}S, – дигенит – анилит – джарит – ковеллиноподобные метастабильные фазы с ку-

бической подрешеткой серы, не существующие в природе. Тетрагональный $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, здесь образуется как переходная структура от халькозина с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов серы к дигениту с кубической подрешеткой серы. При быстром выщелачивании, обусловленном высокой концентрацией растворителя ($> 10^{-1}\text{M}$), халькозин никогда не переходил в структуры, базирующиеся на кубической плотнейшей упаковке. Он вначале переходил в джарлеит, а затем в спионкопит и ярроуит, минуя переходные фазы (дигенит, анилит, джирит), для образования которых необходима структурная перестройка анионной подрешетки. Как промежуточный продукт от джарлеита к маломедистым сульфидам (спионкопиту и ярроуиту) возникала роксбиитоподобная фаза состава $\approx \text{Cu}_{1.9}\text{S}$ с характерным отражением 1.93 [Whiteside, Goble, 1986].

Таким образом, широкое распространение роксбиита в осадках и крайне редкие находки его в поверхностных (на дне океана) сульфидных образованиях поля Логачев-1, скорее всего, связано с различной концентрацией растворов, которые воздействуют на первичный халькозин. Поровые воды осадков более концентрированы по сравнению с морской водой. Прежде всего, это связано с обменными реакциями между жидкой и твердой фазами осадка, непрерывно протекающими в диагенезе. Кроме того осадки, вероятно, наследуют в какой-то степени физико-химические параметры подпитывавших их гидротермальных растворов, для которых характерны повышенные соленость – до 26 мас. %-экв. NaCl [Бортников и др., 2004] и кислотность – pH 3.35–3.9 [Гурвич, 1998]. С прекращением гидротермальной деятельности, падением температуры и напора гидротермальных флюидов, под воздействием проникающей сверху морской воды равновесие выделившихся сульфидов с окружающей средой нарушается. Начинается растворение гидротермальных сульфидных образований, которое в условиях диагенеза происходит по схеме быстрого выщелачивания меди из халькозина с образованием нестехиометрических сульфидов меди, основанных на гексагональной подрешетке серы. Возможно, на осадки поля Логачев-1 в изученной зоне могли воздействовать окислительные флюиды, сменившие со временем металлоносные гидротермы, косвенным свидетельством чего является гематитизация основных и ультраосновных пород, на которых залегают осадки.

На поверхности дна выделившиеся сульфиды контактируют непосредственно с морской водой. Морская вода – разбавленный реагент, концентрация солей в которой не превышает 4 мас. %-экв. NaCl . Она характеризуется слабо щелочной реакцией (pH 7.8), низкой температурой (2–5°C) и присутствием растворенного кислорода [Гурвич, 1998]. В ней растворение халькозина и джарлеита

идет медленнее, и в продуктах выщелачивания возможно появление нестехиометрических сульфидов с кубической анионной подрешеткой – анилита и джирита, переход к которым сопровождается перестройкой гексагональной плотнейшей упаковки анионов серы в кубическую, что требует большего времени.

Скорость процесса окисления меди и серы при диагенетических преобразованиях сульфидов в осадке, кроме того, вероятно, стимулируется деятельностью микроорганизмов, колонии которых заселяют разрушающиеся сульфиды (см. рис. 4). Эксперименты Л.К. Яхонтовой и Л.Г. Нестерович [1984] показали, что окисление природного халькозина при комнатной температуре в кислых растворах (pH 3.7) и в присутствии кислорода ($E_h > +0.5$) сопровождается экстракцией меди в раствор при существенном отставании выделения серы. Присутствие в растворе тионовых окисляющих бактерий значительно ускоряет этот процесс. На участие микроорганизмов в окислении восстановленных соединений в современных гидротермальных постройках и гидротермальных флюидах, приводящее к образованию хемосинтезированного органического вещества, указывается в работах [Гальченко, 2002; Леин, 2004 и др.].

Присутствие в рудоносных осадках роксбиита является надежным показателем того, что диагенетические изменения протекают в условиях прекратившейся гидротермальной деятельности. Роксбиит – единственный из высокомедистых сульфидов меди, который образуется только как продукт растворения. Он не известен в продуктах распада высокотемпературного дигенита. Последний после охлаждения переходит в низкий дигенит или распадается на анилит и джарлеит [Flamini et al., 1973 и др.]. Роксбиит образуется путем химического или электрохимического синтеза при комнатной температуре, а в пределах 50–70°C, по данным разных авторов [Flamini et al., 1973; Mumme et al., 1988], он переходит в дигенит. Этот переход необратим, т. к. высокий дигенит после охлаждения переходит в низкий, а роксбиит не восстанавливается [Flamini et al., 1973]. Таким образом, роксбиит можно считать минералом-индикатором начальных стадий диагенеза меденосных осадков, протекающих при обычных (<50°C) температурах. Дальнейшие преобразования приводят к замещению его маломедистыми сульфидами – спионкопитом, ярроуитом и (или) ковеллином, а затем атакамитом. При высыхании на воздухе осадки покрываются налетом вновь образованного брошантита (CuSO_4), что свидетельствует о наличии в поровых водах илов значительного количества катионов Cu^{+2} , перешедших в раствор в результате этих процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Ассоциация сульфидных минералов меди приурочена к черным восстановленным прослоям в разрезе рудоносных осадков современного гидротермального поля Логачев-1.

2. Она представлена в основном нестехиометрическими сульфидами меди, среди которых широким распространением пользуется роксбит ($\text{Cu}_{1.72-1.86}\text{S}$) – индикатор низкотемпературного (<50°C) окисления халькозина в условиях повышенной физико-химической агрессивности среды.

3. В процессе формирования современного минерального состава сульфидных образований, протекавшего в условиях диагенеза вмещающих осадков, могут быть выделены два этапа:

1) отложение высокотемпературных сульфидов – гексагонального халькозина (Cu_2S) и, возможно, кубического дигенита ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) из высокотемпературного металлоносного гидротермального раствора в богатых органикой донных илах, служивших биогеохимическим барьером;

2) низкотемпературные преобразования первичных сульфидов меди после прекращения гидротермальной деятельности, протекающие в основном по схеме: халькозин гексагональный – халькозин моноклинный (Cu_2S) – джарлеит ($\text{Cu}_{1.93-1.96}\text{S}$) – роксбит ($\text{Cu}_{1.72-1.86}\text{S}$) – спионкопит ($\text{Cu}_{1.4}\text{S}$) – ярроуит ($\text{Cu}_{1.1}\text{S}$) – ковеллин (CuS) – сульфаты меди + хлориды меди.

4. Преобразование сульфидов меди в процессе диагенеза осадков протекает с большей скоростью, чем в сульфидных постройках на дне океана.

5. Существенную роль в диагенетическом разрушении сульфидов играют окисляющие микроорганизмы.

Авторы благодарят Г.А. Черкашеву за содействие в проведении совместных работ, А.Т. Савичева и С.С. Степанова за помощь в проведении анализов, Н.Г. Трemasову и С.С. Габлину за помощь в оформлении работы, директора Института микробиологии РАН В.М. Горленко и сотрудника этого Института Н.А. Пивоварову за полезные консультации.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белов Н.В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов // Вопросы петрологии и минералогии. 1953. Т. 2. С. 7–13.

Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Сагалевич А.М. и др. Новый тип современной минералообразующей системы: черные курильщики гидротермального поля 14°45' с.ш., САХ // Геология рудных месторождений. 1997. Т. 39. № 1. С. 68–90.

Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Степанова Т.В., Черкашев Г.А. Благородные металлы в сульфидных ассоциациях гидротермального поля Логачев (Срединно-Атлантический хребет, 14°45' с.ш.) // Вестник МГУ. 2000. Сер. 4. Геология. № 3. С. 40–49.

Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Габлина И.Ф. и др. Зональные трубки черных курильщиков из гидротермального поля Рейнбоу (САХ, 36°14' с.ш.) // Вестник МГУ. 2004. Сер. 4. Геология. № 3. С. 35–48.

Бортников Н.С., Симонов В.А., Богданов Ю.А. Флюидные включения в минералах из современных сульфидных построек: физико-химические условия минералообразования и эволюция флюида // Геология рудных месторождений. 2004. Т. 46. № 1. С. 74–87.

Габлина И.Ф. Тетрагональный сульфид меди (1) в природных рудах // ДАН. 1992. Т. 323. № 6. С. 1170–1173.

Габлина И.Ф. Минералы системы медь-сера. М.: Геоинформмарк, 1993. 45 с.

Габлина И.Ф. Сульфиды меди как индикаторы среды рудообразования // ДАН. 1997. Т. 356. № 5. С. 657–661.

Габлина И.Ф. Особенности формирования крупных месторождений медистых песчаников и сланцев // Геология рудных месторождений. 1997. Т. 38. № 4. С. 372–386.

Габлина И.Ф., Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С. и др. Ассоциация сульфидов меди в современных океанских рудах гидротермального поля Логачев (Срединно-Атлантический хребет, 14° 45' с.ш.) // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42. № 4. С. 329–349.

Габлина И.Ф., Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С. и др. Тетрагональная форма Cu_2S в современных гидротермальных рудах Рейнбоу (САХ, 36°14' с.ш.) // Новые данные о минералах. Вып. 39. М., 2004. С. 102–109.

Гальченко В.Ф. Микроорганизмы в гидротермальных сообществах // Биология гидротермальных систем. М.: КМК Press. 2002. С. 113–130.

Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 340 с.

Косяк Е.А., Макаров Б.В., Савостин Б.А. О минералах в системе $\text{Cu} - \text{S}$ //

Записки ВМО. 1980. Ч. 109. Вып. 5. С. 583–589.

Леин А.Ю. Аутигенное карбонатообразование в океане // Литология и полез. ископаемые 2004. № 1. С. 3–35.

Лурье А.М. Генезис медистых песчаников и сланцев. М.: Наука, 1988. 182 с.

Лурье А.М., Габлина И.Ф. Об источнике меди при формировании месторождений мансфельдского типа в Западном Приуралье // Геохимия. 1972. № 1. С. 75–88.

Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Габлина И.Ф. и др. Минеральные ассоциации как показатели степени зрелости океанских гидротермальных сульфидных построек // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 4. С. 1–29.

Семкова Т.А., Степанова Т.В. Роксбит ($\text{Cu}_{1.75-1.82}\text{S}$) из осадков гидротермального поля Логачев (Срединно-Атлантический хребет) // Металлогения древних и современных океанов - 2004. Достижения на рубеже веков. Т. 2. Месторождения благородных металлов, проблемы минералого-геохимических и геоэкологических исследований. Миасс, 2004. С. 191–192.

Яхонтова Л.К., Нестерович Л.Г. О механизме химического и бактериального окисления халькозина // Геохимия. 1978. № 8. С. 1267–1272.

- Batuev B.N., Krotov A.G., Markov V.F. et al.* Massive sulphide deposits discovered and sampled at 14°45'N, Mid-Atlantic ridge // BRIDGE Newsletter. 1994. V. 6. P. 6–10.
- Brage M.C., Lamache M.* Contributions a l'etude des sulfures de cuivre non stoechiometriques // Electrochim. Acta. 1979. V. 24. P. 25–30.
- Cavalotti P., Salvago G.* Electroodic behaviour of copper sulphides in aqueous solutions // Electrochim. Metall. 1969. V. 4. P. 181–210.
- Clark A. H.* A natural occurrence of hexagonal $\text{Cu}_{1.83}\text{S}$ in Rancagua, Chile // Nature (London) Phys. Sci. 1972. V. 238. P. 123–124.
- Djurle C.* An X-ray study of the system Cu-S // Acta Chem. Scan. 1958. V. 12. № 7. P.1415–1426.
- Gablina I.F.* Copper sulfides as indicators of the ore forming condition on the ocean and continents // Minerals of the Ocean – integrated strategies-2. International conference. Conference abstracts. St-P.: VNIIOceangeologia, 2004. P. 142–144.
- Goble R.Y.* The relationship between crystal structure, bonding and cell dimension in the copper sulfides // Canad. Miner. 1985. V. 23. P.61–76.
- Flamini A., Graziani G., Grubessi O.* A new synthetic phase in the Cu-S system // Periodico di Mineralogia. 1973. V. 42. P. 257–260.
- Koch D.F.A., McIntyre R.J.* The application of reflectance spectroscopy to a study of the anodic oxidation of cuprous sulphide // J. Electroanal. Chem. 1976. V. 71. P. 285–296.
- Krasnov S.G., Poroshina I.M., Cherkashev G.A.* Geological settings of hightemperature hydrothermal activity and massive sulfide formation on fast- and slowspreading ridges // Hydrothermal Vents and Processes. Geol. Soc. London: Geol. Spec. Publ., 1995a. V. 87. P.17–32.
- Krasnov S.G., Cherkashev G.A., Stepanova T.V. et al.* Detailed studies of hydrothermal fields in the North Atlantic // Hydrothermal Vents and Processes. Geol. Soc. London: Geol. Spec. Publ., 1995b. V. 87. P. 43–64.
- Morimoto N., Koto K., Shimazaki Y.* Anilite, Cu_7S_4 , a new mineral // Am. Mineral. 1969. V. 54. P. 1256–1268.
- Mumme W. G., Sparrow G. J., Wolker G.S.* Roxbyite, a new sulphide mineral from the Olimpic Dam deposit, Roxby Downs, South Ausralia // Mineral. Mag. 1988. V. 52. P. 323–330.
- Ragozzini R.J., Sparrow G.J.* Selective dissolution of uranium from Olimpic Dam copper concentrates // Hydrometallurgy. 1987. V. 18. P. 367–382.
- Rickard D.J.* Copper sulphides formation chemistry at low temperatures // Tschemaks Mineral. Petrogr. Mag. 1973. V. 19. № 1. P. 60–75.
- Roseboom E.H.* An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulfides between 25° and 700°C // Econ. Geol. 1966. V. 61. P.641–671.
- Semkova T.A., Stepanova T.V.* Nonstoichiometric sulfides of cuprum from sediments of the Logatchev hydrothermal field // Minerals of the Ocean – integrated strategies-2. International conference. Conference abstracts. St-P.: VNIIOcean-geologia, 2004. P. 157–158.
- White W.S.* A paleohydrologic model for mineralisation of the White Pine Copper Deposit? Norten Michigan // Econ. Geol. 1971. V. 66. N 1. P. 1–13.
- Whiteside L.S., Goble R.Y.* Structural and compositional changes in copper sulfides during leaching and dissolution // Canad. Min. 1986. V. 24. P. 247–258.