

На правах рукописи

ЗМИЕВСКИЙ МАКСИМИЛИАН ВЛАДИМИРОВИЧ



**ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЗОНЫ
РАЗГРУЗКИ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА
ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПОЛЕ «ЛОГАЧЕВ», СРЕДИННО-
АТЛАНТИЧЕСКИЙ ХРЕБЕТ**

Специальность 25.00.07 – Гидрогеология

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Научный руководитель:

д.г.-м.н., профессор Судариков Сергей Михайлович

Официальные оппоненты:

Русаков Валерий Юрьевич

доктор геолого-минералогических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, лаборатория геохимии осадочных пород, ведущий научный сотрудник

Каминский Дмитрий Валерьевич

кандидат геолого-минералогических наук, АО «Полярная морская геологоразведочная экспедиция», директор по производству

Ведущая организация:

Санкт-Петербургское отделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева Российской академии наук

Защита диссертации состоится 28 февраля 2018 г. в 16 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.224.01 при Санкт-Петербургском горном университете по адресу: 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, дом 2, ауд. 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 28 декабря 2017 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



КИРЬЯКОВА
Ирина Геннадьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Начиная с конца 70-х годов XX века, ведется активное исследование гидротермальной деятельности на дне Мирового океана и приуроченных к ней океанских минеральных ресурсов, представленных, главным образом, полиметаллическими сульфидами (ГПС) и металлоносными осадками. К настоящему времени открыто более 450 гидротермальных полей в различных районах Океана. Известные проявления активной гидротермальной разгрузки на океанском дне принадлежат 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. Располагаясь на больших глубинах, достигающих нескольких тысяч метров, гидротермальные системы являются сложными объектами для обнаружения.

В октябре 2012 г. между Российской Федерацией и Международным органом по морскому дну (МОМД ООН) был подписан контракт на проведение разведки полиметаллических сульфидов на Срединно-Атлантическом хребте (САХ) (12°48'36"—20°54'36"с.ш.) в течение 15 лет. Россия является обладательницей эксклюзивных прав на изучение и дальнейшее освоение месторождения ГПС в пределах Российского разведочного района САХ (РРР–ГПС).

Данная работа посвящена исследованию геохимии гидротермальных растворов и изучению механизмов формирования их ореолов рассеяния (плюмов) в придонных водах гидротермально-активных рудных полей Атлантики для совершенствования глубоководных методов обнаружения новых зон современного рудообразования на океанском дне, а также организации геохимического мониторинга в пределах Российского разведочного района САХ.

Цель работы

На основе анализа геохимических данных по составу гидротермальных растворов и плюмов, в том числе с помощью компьютерного моделирования, выявить новые закономерности их формирования и обосновать гидрогеохимические критерии для

совершенствования методов поисков гидротермальных источников *in situ* и организации геохимического мониторинга в районе Российского разведочного района Срединно-Атлантического хребта.

Основные задачи диссертационной работы

1) Обобщение и анализ гидрогеохимических данных по гидротермальным растворам Океана. Исследование гидротермальных процессов, способов и форм миграции рудных компонентов в гидротермальной системе на основе математического моделирования.

2) Выявление взаимосвязей между компонентами природных растворов и определение закономерностей формирования геохимической структуры гидротермальных плюмов на базе созданных миграционных моделей.

3) Выявление основных закономерностей распределения изотопов кислорода и водорода в гидротермальных ореолах рассеяния на основе анализа собранных данных по изотопному составу гидротермальных растворов и новых результатов изотопных исследований на PPP–ГПС САХ.

4) Определение поисковой значимости компонентов состава плюмов, включая микрокомпоненты и стабильные изотопы с учетом возможности применения современных аналитических методов исследования.

Фактический материал и основные методы исследования

1) Систематизация гидрохимических данных, полученных в научно-производственных рейсах НИС Полярной морской геологоразведочной экспедиции и ФГБУ «ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга», в международных научных экспедициях на НИС «Атлантис» (2001) и «Пуркуа Па?» (2007), а также результатов химических анализов, собранных в базах данных ВНИИОкеангеология, Колумбийского ун-та (США), ИнтерРидж и научных публикациях.

2) Статистическое моделирование процессов смешения в зонах субмариной гидротермальной разгрузки по принципу совмещенных концентраций с использованием программ EXCEL и STATISTICA 10.0.

3) Определение возможности описания процессов эволюции состава гидротерм в зоне смешения в виде детерминированных моделей.

4) Построение миграционных моделей рудных компонентов, входящих в состав гидротермального раствора методами термодинамических расчетов, с помощью программного пакета Hch.

5) Исследование изотопного состава гидротермального плюма в пределах Российского разведочного района САХ по результатам 37-ого рейса НИС «Профессор Логачев».

Личный вклад автора

Диссертационная работа основана на результатах теоретического анализа химического состава гидротермальных растворов, проводимого автором с 2011 года. Автором был обработан и переосмыслен фактический материал, собранный в 3-х отечественных и международных экспедициях на гидротермальных полях САХ. Впервые в практике работ Полярной морской геологоразведочной экспедиции автором была проведена обработка и интерпретация исследования изотопного состава гидротермальных плюмов. Автором были разработаны геохимические, статистические и термодинамические модели зоны разгрузки гидротермальной системы, проведено математическое моделирование по нескольким альтернативным методикам, проанализирована возможность применения анализа состава растворов *in situ* методами ионометрии при глубоководных поисках и проведении гидрохимического мониторинга.

Научная новизна

1) На основе корреляционного и регрессионного анализов получены представления о взаимосвязях концентраций химических компонентов в зоне разгрузки рудоносных растворов, которые могут быть представлены в виде детерминированных зависимостей.

2) Созданы модели миграции для основных форм рудных компонентов с учетом изменения термодинамических параметров в зонах разгрузки рудообразующих растворов.

3) Создана модель распределения стабильных изотопов кислорода и водорода в гидротермальных растворах и ореолах рассеяния.

4) По результатам математического моделирования обосновано использование гидрогеохимических показателей для поиска гидротермальных источников *in situ* и организации геохимического мониторинга в пределах Российского разведочного района САХ.

Защищаемые положения

1) На основе статистического моделирования процессов формирования гидротермальных растворов Океана выявлены закономерности изменения концентраций компонентов в зоне смешения гидротермального раствора с морской водой как функции рН, температуры, минерализации и магний-иона, описываемые зависимостями вида $SO_4^{2-} = 0,56Mg + 0,01$ и $Mn = 82,56e^{-1,22pH}$.

2) В результате термодинамического моделирования установлено, что в высокотемпературной зоне восходящего плюма у источника рудные компоненты мигрируют в форме хлоридных комплексов - $MnCl^+$, $MnCl_2^0$, $FeCl_2^0$, $FeCl^+$, $ZnCl_4^{2-}$, $ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $CuCl_2^-$, $CuCl_3^{2-}$, $CuCl^0$, при этом в низкотемпературной области сильного разбавления в плюме нейтральной плаучести основные формы водной миграции рудных компонентов представлены смешанными формами – свободные формы переноса Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , оксидная и гидроксидная формы железа (FeO^+ , $HFeO_2^0$), карбонатная форма меди ($CuCO_3^0$).

3) Исследование изотопного состава гидротермального плюма показывает незначительное влияние гидротермальной активности на изотопный состав рудоносных растворов, что не позволяет использовать параметры $\delta^{18}O$ и δ^2H в поисковых целях.

Практическое значение

Предложения по модернизации методов поиска гидротермальных источников в районе САХ могут быть реализованы в процессе контрактных работ на Российском заявочном участке САХ в морских экспедициях, проводящихся АО «Полярная морская геологоразведочная экспедиция» и ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга».

Исследование изотопного состава гидротермальных растворов, впервые проведенное в рамках исследований, проводимых в 37-ом рейсе НИС «Профессор Логачев», позволили установить нецелесообразность использования данных по распределению стабильных изотопов кислорода и водорода в поисковых целях.

Совершенствование гидрогеохимических методов поисков гидротермальных источников должно быть произведено с учетом выявленных взаимосвязей химических компонентов в виде

детерминированных моделей и закономерностей изменения соотношений миграционных форм элементов в гидротермальных растворах.

Проведенный в работе анализ существующих ионометрических методов определения компонентов раствора *in situ* позволит усовершенствовать планируемую систему геохимического мониторинга на Российском заявочном участке.

Достоверность и обоснованность научных положений определяется детальным изучением опубликованной литературы, обработкой большого числа опубликованных и находящихся в научных фондах химических анализов проб гидротермальных растворов и придонных вод с применением современных методов термодинамического и статистического моделирования. Статистическое моделирование было произведено автором с использованием программ EXCEL и STATISTICA 10.0. Термодинамическое моделирование на программном пакете Nch было проведено в 2015 г. на базе ФГБУ «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук», г. Москва.

Апробация работы и публикации

Результаты работы докладывались и обсуждались на кафедральных семинарах и конференциях в Горном университете, на международных конференциях: XX и XXI Международные научные конференции (Школы) по морской геологии (Москва, 2013 и 2015 гг. соответственно); XXI Собрание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием (Якутск, 2015 г.); Joint International Conferences «Minerals of the ocean – 7, 8» (Санкт-Петербург, ВНИИОкеангеология, 2014 и 2016 гг. соответственно); Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии» (Томск, 2015); XII Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, МГРИ-РГГРУ, 2015). Автором по теме диссертации было опубликовано 3 статьи в журналах из перечня ВАК, а также 8 тезисов докладов в сборниках по результатам конференций.

Объем и структура работы

Работа состоит из 6 глав, введения, заключения. Содержит 147 страниц машинного текста, 64 рисунка, 4 таблицы и включает в себя список литературы из 94 наименований.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность научному руководителю профессору кафедры гидрогеологии и инженерной геологии Санкт-Петербургского горного университета д.г.-м.н. С.М. Сударикову за помощь при подготовке диссертационной работы, заведующему кафедрой гидрогеологии и инженерной геологии к.г.-м.н. Д.Л. Устюгову, а также всему коллективу кафедры за помощь и ценные советы. Автор благодарен главному научному сотруднику лаборатории моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов ГЕОХИ РАН д.х.н., к.г.-м.н. Б.Н. Рыженко за полезные консультации и помощь в проведении термодинамического моделирования. Благодарность хочется выразить также ведущему специалисту Ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования», Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета к.г.-м.н. И.В. Токареву за предоставленные материалы.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ИХ ОБОСНОВАНИЯ

На основе статистического моделирования процессов формирования гидротермальных растворов Океана выявлены закономерности изменения концентраций компонентов в зоне смешения гидротермального раствора с морской водой как функции pH, температуры, минерализации и магний-иона, описываемые зависимостями вида $SO_4^{2-} = 0,56Mg + 0,01$ и $Mn = 82,56e^{-1,22pH}$.

Статистическое моделирование по данным, полученным на разных участках в пределах Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) и САХ, в том числе и на гидротермальном поле Логачев (рисунок 1, 2), позволило получить новые представления о взаимосвязях ряда компонентов в зоне смешения гидротермального раствора с морской водой, что свидетельствует о едином механизме миграции компонентов, несмотря на разные геолого-гидрогеологические условия.

Графики регрессии демонстрируют тесную связь между рядом компонентов, как например, в случае зависимости $SO_4^{2-}=f(Mg)$, $Mn=f(pH)$ (рисунок 3) даже при использовании исходных данных, полученных в разных районах Мирового океана. Это позволяет определить зависимость между ними в численном виде. Так, зависимость $Mn=f(pH)$ может быть описана уравнением $y=82,562e^{-1,218x}$, зависимость $Fe=f(pH)$ уравнением $y = 213,44e^{-1,458x}$, а зависимость $SO_4^{2-}=f(Mg)$ уравнением $y = 0,5506x + 0,0142$ (рисунок 4).

Различия в формулах связаны с разными миграционными способностями химических компонентов в кислых восстановительных условиях гидротермальных растворов. Вычисление математической зависимости между компонентами может служить средством для прогнозирования концентрации тех или иных компонентов. Так, при использовании ион-селективных электродов, направленных на определение pH *in situ*, можно прогнозировать концентрацию других компонентов, имеющих тесную связь с pH .

Для некоторых компонентов уравнения зависимостей вычислить проблематично, так как они принимают вид полиномов большого порядка (5-6) (рисунок 5).

Анализ матрицы корреляции по наиболее представительной выборке для конечных гидротермальных растворов – растворов без примеси свежих порций морской воды позволил более полно проанализировать взаимосвязи между компонентами (таблица 1). Наибольшее внимание в данной работе было уделено рудным компонентам. Их положительная корреляция с хлорид-ионом и отрицательная с величиной pH может свидетельствовать о переносе компонентов в кислых гидротермальных растворах в форме хлоридных комплексов. Сероводород, как и водород, связан значимой положительной зависимостью с металлами, что говорит о восстановительных условиях, формирующихся в рудоносных гидротермальных растворах.

Таблица 1 - Корреляционная матрица химического состава КГР Океана по наиболее полным данным общего массива анализов.

	T°C	pH	Cl	Mn	Fe	H ₂ S	CO ₂	CH ₄	H ₂
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 ₂ S	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

Анализ общего массива данных по гидротермам ВТП и САХ позволил сделать некоторые выводы о геохимии рудоносных растворов. Величина общей минерализации растворов, обычно контролируемая концентрацией хлор-иона, в большинстве случаев близка к минерализации морской воды. Среди высокотемпературных растворов (>200°C) встречаются как заметно распресненные (в 2 – 3 раза) до слабых рассолов, значительно превышающих соленость морской воды. Эти наблюдения отражаются на характере регрессии [Cl]/T°C при незначительном положительном тренде, что свидетельствует о неоднозначном влиянии температуры гидротермальных растворов на изменение их хлорности (рисунок 6). С помощью инструментального изучения термохалинных характеристик гидротермальных плюмов было зафиксировано изменение температуры и солености растворов во времени, что связано в первую очередь с процессами вскипания и фазовой сепарации.

Анализ регрессионной модели, связывающей концентрации хлорид-иона и кислотность гидротермальных растворов Океана показывает, что эти параметры характеризуются отрицательной зависимостью. Наиболее высокие концентрации хлорид-иона значительно превышающие нормальные для морской воды, наблюдаются в кислых растворах с pH=2,3-6,0. Для этого же диапазона характерны заметные, но не столь значимые отклонения и в другую сторону. Данные регрессионного моделирования подтверждают работоспособность модели двойной диффузионной конвекции. Дифференциация растворов по концентрациям хлорид-иона в зависимости от температуры и pH в рамках этой модели связывается с

фазовыми превращениями и смешением флюидов двух конвекционных ячеек, одна из которых является зоной циркуляции рассола.

Опреснение растворов может быть также вызвано смешением с холодными, менее минерализованными антарктическими водами. Данный процесс приводит к образованию плюмов нейтральной плавучести с отрицательными аномалиями температуры и солености. На гидротермальном поле «Ашадзе-2» в 24-м и 26-м рейсах НИС «Профессор Логачев» подобные аномалии были зафиксированы на расстоянии 200-300 м от дна. При этом амплитуда аномалий составляет около 0,14 г/л. В свою очередь, исследуемые в данной работе пробы гидротермального раствора, полученные непосредственно при его разгрузке на гидротермальном поле Логачев, характеризуются отклонениями от средней минерализации морской воды до 6 г/л, что может также свидетельствовать о происходящих процессах фазовой сепарации растворов.

В результате термодинамического моделирования установлено, что в высокотемпературной зоне восходящего плюма у источника рудные компоненты мигрируют в форме хлоридных комплексов - $MnCl^+$, $MnCl_2$, $FeCl_2^0$, $FeCl^+$, $ZnCl_4^{2-}$, $ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $CuCl_2$, $CuCl_3^{2-}$, $CuCl^0$, при этом в низкотемпературной области сильного разбавления в плюме нейтральной плавучести основные формы водной миграции рудных компонентов представлены смешанными формами – свободные формы переноса Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , оксидная и гидроксидная формы железа (FeO^+ , $HFeO_2^0$), карбонатная форма меди ($CuCO_3^0$).

Основными задачами термодинамического моделирования, вытекающими из результатов предыдущих исследований, стало изучение изменения форм миграции рудных компонентов в процессе формирования плюма, устойчивости хлоридных комплексов, влияния фазовой сепарации на миграцию рудных компонентов.

Исследование миграции растворенных форм рудных компонентов в гидротермальных растворах может послужить основой для разработки методики поисков гидротермальных ореолов рассеяния, т.е. для совершенствования гидрохимических методов поисков.

Термодинамическое моделирование проводилось на программном пакете Nch на базе лаборатории моделирования гидрохимических и

гидротермальных процессов ФГБУ «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук» (г. Москва). В число фаз при расчетах были внесены растворенные компоненты, твердая и газовая фазы. Рассчитывались равновесия в 18-компонентной мультисистеме (H-O-Na-K-Ca-Mg-Fe-Si-C-Ba-Br-Li-Co-Cu-Zn-Mn-Cl-S), содержащий водный раствор 153 растворенных частиц.

Начальная температура моделирования 352°C - температура, измеренная во время отбора пробы гидротермального раствора во время его разгрузки. Конечная температура составляет 2°C – температура морской воды. Давление было задано как постоянная величина 30 МПа – соответствующее давлению на глубине 3 км.

Изменение соотношения гидротермальной раствора и морской воды было задано по следующей формуле:

$$x = [1] * 1,2^{(-10+i)} + [2], \quad (1)$$

Где x – соотношение растворов, [1] – количество морской воды, [2] – количество гидротермального раствора.

Процесс смешения был условно поделен на 50 шагов. В сценарии процесса предполагается, что на каждом шаге гидротермальный раствор успевает полностью прореагировать с морской водой. При этом основным параметром системы является температура, уменьшающаяся с каждым шагом смешения. На каждом этапе смешения должна устанавливаться определенная температура, определяемая из соотношения растворов:

$$\frac{[1]}{[2]} = \frac{T_p - T_c}{T_c - T_w}, \quad (2)$$

где [1] – количество морской воды, [2] – количество гидротермального раствора, T_p – температура гидротермального раствора, T_c – температура смеси, T_w – температура воды.

Для подробного анализа результатов моделирования были выбраны пробы, наиболее отличающиеся друг от друга по минерализации. В результате смешения морской воды и гидротермального раствора концентрация большинства элементов, в том числе и рудных, падает, стремясь к значениям, характерным для морской воды.

В геохимической структуре плюма было выделено две зоны миграции марганца: 1) высоких температур (350-100°C) с преобладанием

хлоридных комплексов; 2) низких температур (100-2°С) с доминированием переноса в виде свободного двухвалентного иона.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что преобладающими формами миграции марганца в плюме являются Mn^{2+} , $MnCl^+$, $MnCl_2$ (рисунок 7). Влияние минерализации на соотношения основных форм миграции марганца отсутствует.

Преобладающими формами миграции железа в плюме являются $FeCl_2^0$, $FeCl^+$, Fe^{2+} , $FeSO_4^0$, $FeOH^+$, $HFeO_2^0$, FeO_2^- , FeO^+ (рисунок 8).

В геохимической структуре плюма было выделено две зоны миграции железа: 1) высоких температур (350-275°С) с преобладанием хлоридных комплексов; 2) низких температур (275-2°С) с доминированием переноса в виде оксидных и гидроксидных комплексов.

Соотношение форм миграции железа сильнее всего подвержено влиянию минерализации исходных растворов. В результатах моделирования смешения с менее минерализованными растворами переход между высоко- и низкотемпературной зонами менее выражен. В зоне сильного разбавления результаты сопоставимы.

Преобладающими формами миграции цинка в плюме являются $ZnCl_4^{2-}$, $ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $ZnOH^+$, Zn^{2+} , $ZnSO_4^0$ (рисунок 9).

В геохимической структуре плюма было выделено три зоны миграции цинка. Граница между зоной доминирования хлоридных комплексов и смешанных форм фиксируется на температурах близких к 270°С. Третья зона отмечается при максимальном разбавлении, где резко преобладает свободная форма переноса.

Влияние минерализации сказывается на соотношении форм миграции в высокотемпературной зоне – переход от хлоридных комплексов к смешанным более плавный.

Преобладающими формами миграции меди в плюме являются большое количество комплексов, в первую очередь хлоридных: $CuCl_2^-$, $CuCl_3^{2-}$, $CuCl^0$, CuO^0 , $CuCO_3^0$, Cu^{2+} , $CuCl^+$, $CuOH^+$ (рисунок 10).

В геохимической структуре плюма было выделено две зоны миграции меди. Переход от первой зоны, которая характеризуется хлоридными комплексами, к зоне смешанных форм происходит при температуре около 50°С. Максимальная степень разбавления растворов характеризуется повышенным содержанием карбонатного комплекса (до

55%). В случае меди влияние минерализации на соотношение форм миграции никак не выражено.

Результаты моделирования для наиболее и наименее минерализованных проб, полученных на гидротермальном поле Логачев, позволили установить, что процессы фазовой сепарации, влияющие на минерализацию растворов, определяют соотношение форм миграции рудных компонентов только в высокотемпературной зоне. В зоне латерального плюма влияние незначительно.

Проведение поисковых работ, а также организация геохимического мониторинга предопределяет необходимость использования специальной аппаратуры для измерения концентраций химических элементов, а также ряда параметров *in situ*, в том числе принцип работы которой основан на методе ионометрии (использование ион-селективных электродов).

Разнообразие форм миграции химических компонентов, особенно в менее разбавленной зоне, также вносит дополнительные сложности в использовании ионометров. Являясь чувствительными только к определенному иону, либо к определенной группе, ион-селективные электроды не будут улавливать закомплексованные формы исследуемых компонентов. Таким образом, становится важным ориентироваться на результаты термодинамического моделирования и на созданные миграционные модели химических компонентов, которые показали, что рудные компоненты мигрируют в зоне максимального разбавления в виде Mn^{2+} , Zn^{2+} , FeO^+ , $HFeO_2^0$, Cu^{2+} , $CuCO_3^0$.

Практика зарубежных исследований показывает эффективность применения подводных обсерваторий для продолжительного измерения ряда параметров *in situ*. Так, в программу Ocean Observatories Initiative (OOI), организованной Национальным научным фондом США, входит 6 обсерваторий, находящихся у берегов Северной и Южной Америки: Coastal Pioneer, Coastal Endurance, Global Argentine Basin, Global Irminger Sea, Global Southern Ocean, Global Station Para.

В связи с этим, есть необходимость организации геохимического мониторинга на Российском заявочном участке САХ с последующим длительным определением концентраций компонентов гидротермальных растворов *in situ*. Анализ имеющихся сведений по результатам проведенных исследований мирового и российского

научных сообществ говорит о том, что таким участком для организации глубоководной океанской обсерватории могло бы стать гидротермальное поле Логачев.

Исследование изотопного состава гидротермального плюма показывает незначительное влияние гидротермальной активности на изотопный состав рудоносных растворов, что не позволяет использовать параметры $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в поисковых целях.

Гидротермальные растворы в пределах срединно-океанических хребтов характеризуются, как правило, слегка утяжеленным составом относительно других типов гидротерм, так (рисунок 11) В целом, значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ близки к оным в первичных водах, т.е. в морской воде. Гидротермы наиболее изученных участков Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) характеризуются следующим диапазоном изменений $\delta^{18}\text{O}$ - от +0,63 до 0,02 ‰ (13⁰ с.ш.) и +1,6 ‰ (21⁰ с.ш.). Значения $\delta^2\text{H}$ изменяются от +0,56 до -0,31 на 21⁰ с.ш.

Данные по изотопному составу гидротермальных растворов Атлантики достаточно скудны. В основном, наблюдения проводились при изучении гидротерм Исландии, приуроченных к субаэральной части САХ, для которых характерен гораздо более облегченный состав относительно стандарта SMOW. Для гидротермальных систем Исландии, в частности для участка «хребет Рейкьянес», растворы характеризуются значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ около 2 и -24 ‰ соответственно, при доле метеорных вод – 30 %.

Проведенные во время 37-ого рейса НИС «Профессор Логачев» исследования по изучению изотопного состава придонных вод в поисковом районе, приуроченному по ряду признаков к зоне гидротермальной разгрузки, можно считать пионерскими.

Результаты измерений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ характеризуются пониженными значениями относительно SMOW (рисунок 12). Диапазон вариации данных параметров в отобранных пробах составляет от -2,8 до -2,0 ‰. и от -13 до -2 ‰ соответственно.

Однозначно ответить на причину облегчения растворов по отношению к SMOW затруднительно. На станции 37L196g, где были зафиксированы клубы дыма, определение гидрофизических и изотопных параметров не производилось. На ближайшей станции 37L198z наблюдались повышенные значения мутности 0,035–0,038 FTU в 60 м

слое на расстоянии 200 м от дна на глубине около 2000 м с максимумом 0,045 FTU. Аномалий в распределении остальных гидрофизических параметров, а именно солёности, потенциальной температуры и потенциальной плотности не зафиксировано. Также была отобрана проба на определение $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ с глубины 2097 м. Результаты показали, что на данном уровне $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ составляют -2,8 и -3 ‰, что близко к средним значениям на участке.

На станции 37L81 было произведено 4 определения изотопных соотношений на разных глубинах: 1909, 2031, 2204, 2207 м. На данной станции, как и на ряде других, наблюдается бимодальное распределение мутности с небольшими понижениями солёности (рисунок 13). Значения $\delta^{18}\text{O}$ не показывают определенной зависимости от гидрофизических параметров, отмечается небольшое увеличение с глубиной - $\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{max}}$ равны -2,1 и -2,6 ‰ соответственно. В распределении $\delta^2\text{H}$ также наблюдается изменение с глубиной – от -5 до -8 ‰. Вдобавок, максимальное значение $\delta^2\text{H}$ отмечено на участке с максимальными значениями мутности.

Как видно из приведенных данных, значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ для гидротермальных растворов ВТП и Атлантики несколько отличаются. Измеренные в 37-м рейсе НИС «Профессор Логачев» $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ показали, что в гидротермальных ореолах рассеяния они могут характеризоваться отрицательными значениями, что, возможно, обусловлено фазовой сепарацией при разгрузке растворов.

Изучение распределения изотопов кислорода и водорода в гидротермальных растворах осложнено неоднозначным влиянием различных процессов, происходящих в системах, на их формирование. В связи с этим, необходимо комплексное изучение с «неизотопными» параметрами, в данном случае, с химическими составами растворов, которые в данном рейсе не определялись, для корреляции $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ с такими индикаторами гидротермальной активности, как концентрации Mg, рудных компонентов, а также газов.

Таким образом, на современном уровне аналитических методов анализа растворов использование в поисковых целях параметров $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ не представляется целесообразным в виду незначительного влияния гидротермальной составляющей на значения данных параметров.

В дальнейшем, знание о закономерностях распределения изотопов в гидротермальных системах может дать возможность использовать их для решения различных задач, в том числе и при поисках проявлений современной гидротермальной деятельности и массивных сульфидных руд на дне Мирового океана.

Заключение

Проведенное исследование позволило сделать следующие выводы.

1) Статистическое моделирование показало, что в зоне разгрузки флюидов проявляется тенденция формирования растворов как с повышенной минерализацией, так и распресненных. Причинами служат процессы смешения гидротермальных растворов с морскими водами, гидратация пород коры и фазовая сепарация гидротермальных флюидов в недрах гидротермальных систем.

2) Положительная корреляция рудных компонентов с хлорид-ионом и отрицательная с величиной рН 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.

3) Получены новые представления о закономерностях изменения концентраций компонентов в зоне смешения гидротермального раствора с морской водой, согласно которым, связь между некоторыми из них может быть представлена в виде нелинейных детерминированных моделей.

4) В результате компьютерного термодинамического моделирования равновесного состояния в многокомпонентном растворе было установлено, что процессы фазовой сепарации, отражающиеся в величине минерализации растворов, влияют на соотношение форм миграции рудных компонентов только в высокотемпературной зоне. В зоне латерального плюма влияние незначительно.

5) По результатам термодинамического моделирования для рудных компонентов в высокотемпературной зоне характерен перенос в виде хлоридных комплексов, тогда как в низкотемпературной зоне

сильного разбавления главными формами переноса являются Mn^{2+} , Zn^{2+} , FeO^+ , $HFeO_2^0$, Cu^{2+} , $CuCO_3^0$.

6) Значения $\delta^{18}O$ и δ^2H для гидротермальных растворов ВТП и Атлантики несколько отличаются. Измеренные в 37-м рейсе НИС «Профессор Логачев» $\delta^{18}O$ и δ^2H показали, что в гидротермальных ореолах рассеяния они могут характеризоваться отрицательными значениями, что может быть обусловлено фазовой сепарацией при разгрузке растворов.

7) Изучение распределения изотопов кислорода и водорода в гидротермальных растворах осложнено неоднозначным влиянием различных процессов, происходящих в системах, на их формирование. В связи с этим, необходимо комплексное изучение с исследованием «неизотопных» параметров, в данном случае, химическими составами растворов для корреляции $\delta^{18}O$ и δ^2H с такими индикаторами гидротермальной активности, как концентрации Mg, рудных компонентов, а также газов.

8) Ввод 4-ой координаты – времени, необходим при детальном исследовании придонных вод вблизи гидротермальных источников. Это обусловлено изменчивостью гидрохимических показателей в зонах разгрузки гидротерм. В связи с этим, есть необходимость организации геохимического мониторинга на российском заявочном участке САХ с определением концентраций компонентов гидротермальных растворов *in situ*. Анализ имеющихся сведений по результатам проведенных исследований мирового и российского научных сообществ говорит о том, что таким участком для организации глубоководной океанской обсерватории могло бы стать гидротермальное поле Логачев.

Список опубликованных работ:

Основные положения работы опубликованы в изданиях рекомендованных ВАК Министерством образования и науки РФ

1) Судариков С.М. Геохимия рудообразующих гидротермальных флюидов мирового океана. Записки Горного института / С.М. Судариков, М.В. Змиевский // Национальный минерально-сырьевой университет «Горный» - СПб.: Горный университет, 2015. - Т.215.— С. 5-15.

2) Судариков С.М. Исследования форм миграции рудных элементов в гидротермальных растворах Срединно-Атлантического

хребта / С.М. Судариков, М.В. Змиевский // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – М.:Наука, 2016. — № 3. — С. 31-35.

3) Судариков С.М. Термодинамическое моделирование процессов формирования гидротермальных ореолов рассеяния в зоне субмаринной разгрузки / С.М. Судариков, М.В. Змиевский // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – М.:Наука, 2017. - № 1.– С. 50-55.

Другие печатные издания

4) Судариков С.М. Формы миграции рудных элементов в гидротермальном растворе источников поля Логачев (САХ) / С.М. Судариков, М.В. Змиевский // Геология морей и океанов: Материалы XX Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. – М.:ГЕОС, 2013. – Т. II. - С. 204-205.

5) Змиевский М.В. Физико-химические условия формирования ореолов рассеяния гидротермальных растворов океана. Фундаментальные и прикладные проблемы гидрогеологии / М.В. Змиевский // Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXI Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием). – Якутск: Изд-во ИМЗ СО РАН, 2015. – С. 272-275.

6) Змиевский М.В. Расчет глубинной температуры гидротермальной системы источников Срединно-Атлантического хребта / М.В. Змиевский // XII Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле» (Москва: Российский государственный геологоразведочный университет, 8–10 апреля, 2015 г.): в 2 т.: доклады. – М.: МГРИ-РГГРУ, 2015. – Т. 2.– С. 330-331.

7) Судариков С.М. Некоторые особенности геохимии рудообразующих гидротермальных растворов океана по данным статистического анализа / С.М. Судариков, М.В. Змиевский // Геология морей и океанов: Материалы XXI Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. – М.: ГЕОС, 2015. – Т. II. - С. 174-175.

8) Судариков С.М.. Результаты компьютерного термодинамического моделирования процессов смешения в зоне разгрузки гидротермальных растворов источников гидротермального поля «Логачев» / С.М. Судариков, М.В. Змиевский // Геология морей и

океанов: Материалы XXI Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. – М.: ГЕОС, 2015. – Т. II. - С. 176-178.

9) Судариков С.М. Гидрогеохимические исследования гидротермальных растворов Океана. Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии / С.М. Судариков, М.В. Змиевский // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Евразии» с элементами научной школы. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – С. 223- 230.

10) Sudarikov S.M. Species of geochemical migration in hydrothermal solutions of the Logachev vent field / S.M. Sudarikov, M.V. Zmievsii // Minerals of the Ocean – 7 & Deep-Sea Minerals and Mining -4 St. Petersburg, International Conference 02—05 JUNE, 2014 abstracts. VNIIOkeangeologia, St. Petersburg, Russia. – P. 122-123.

11) Sudarikov S.M. Aqueous species of ore metals in hydrothermal solutions according to thermodynamic calculations / S.M. Sudarikov, M.V. Zmievsii // Minerals of the Ocean – 8 & Deep-Sea Minerals and Mining-5 St. Petersburg, International Conference 14—17 JUNE, 2016 abstracts VNIIOkeangeologia, St. Petersburg, Russia, 2016. – P. 177-179.

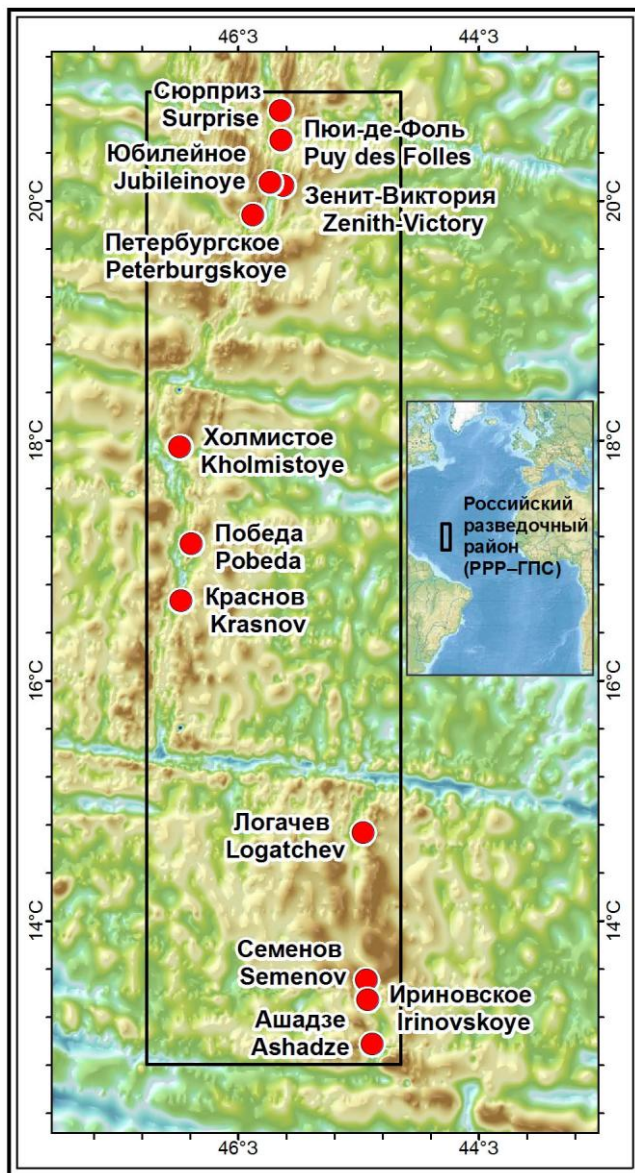


Рисунок 1. Схема расположения открытых гидротермальных полей на Российском заявочном участке

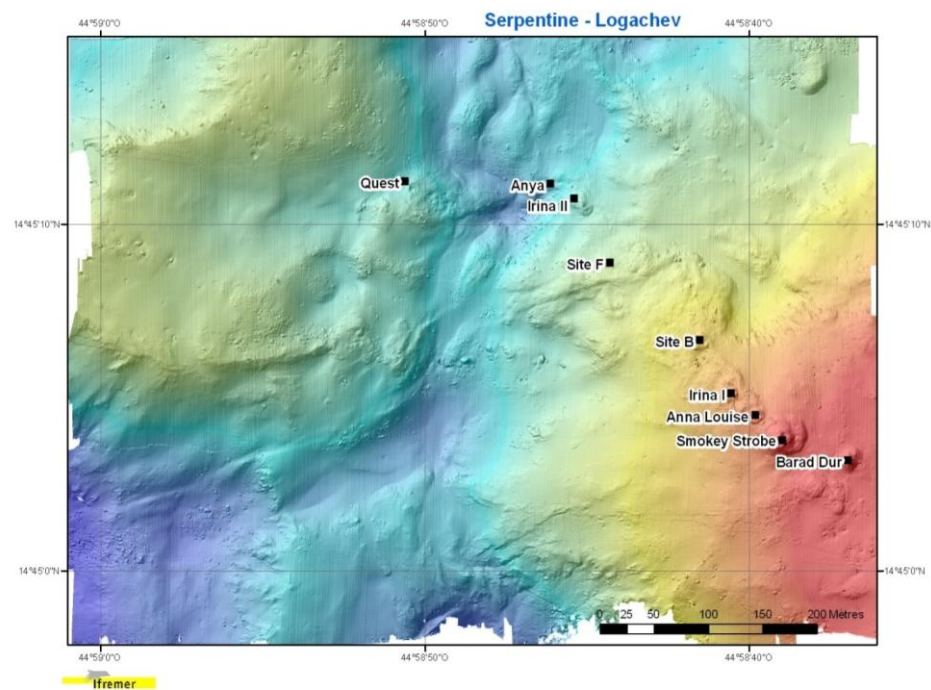


Рисунок 2. Схематическая карта гидротермального узла Логачев. Схема выполнена в русско-французской экспедиции "SERPENTINE" с дистанционно управляемого аппарата VICTOR-6000

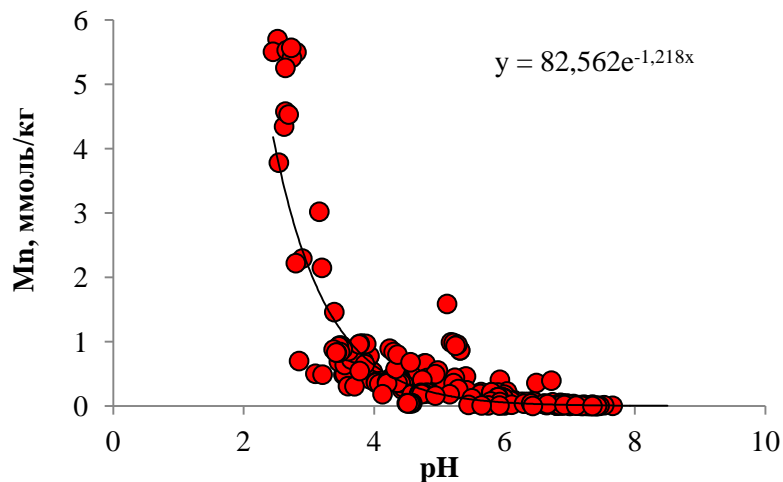


Рисунок 3. Влияние pH раствора на концентрацию марганца в гидротермальных растворах САХ и Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП)

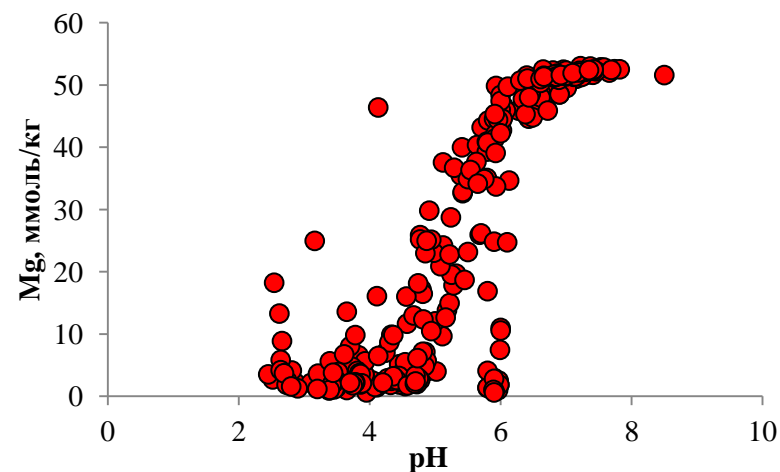


Рисунок 5. Зависимость концентрации магния от pH

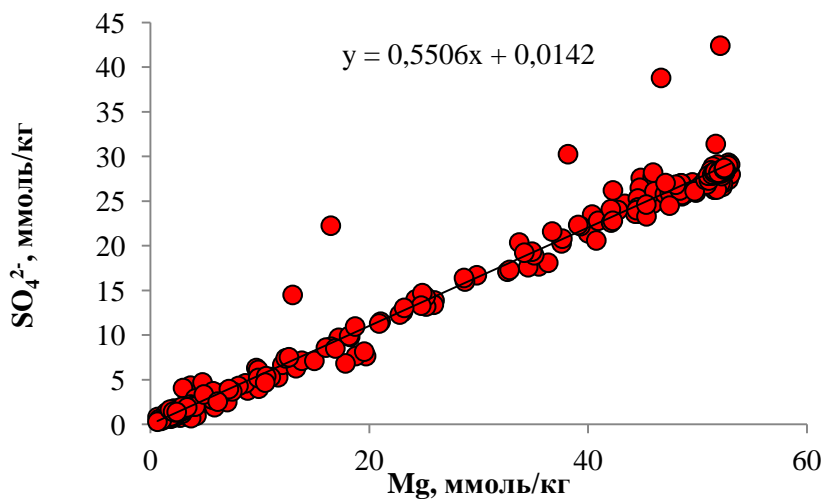


Рисунок 4. Зависимость концентрации сульфат иона от магния

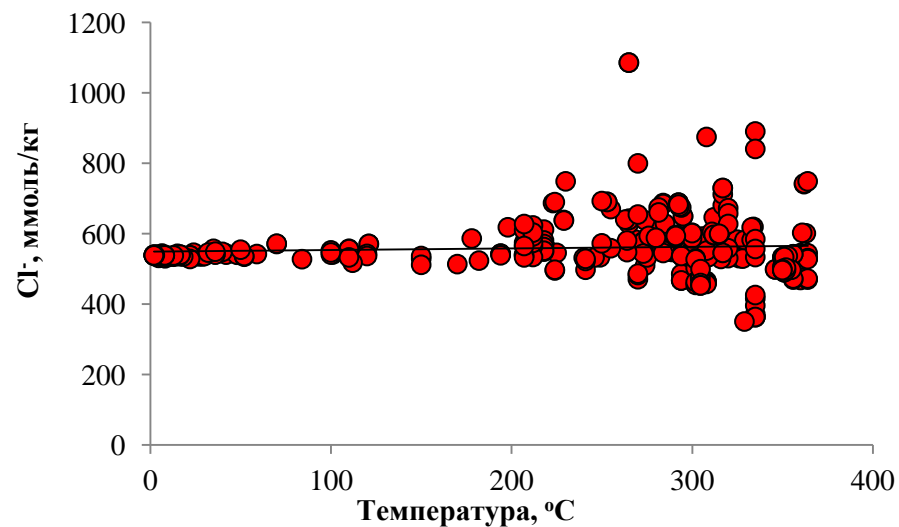


Рисунок 6. Зависимость концентрации хлорид-иона от температуры по данным опробования гидротермальных растворов Океана

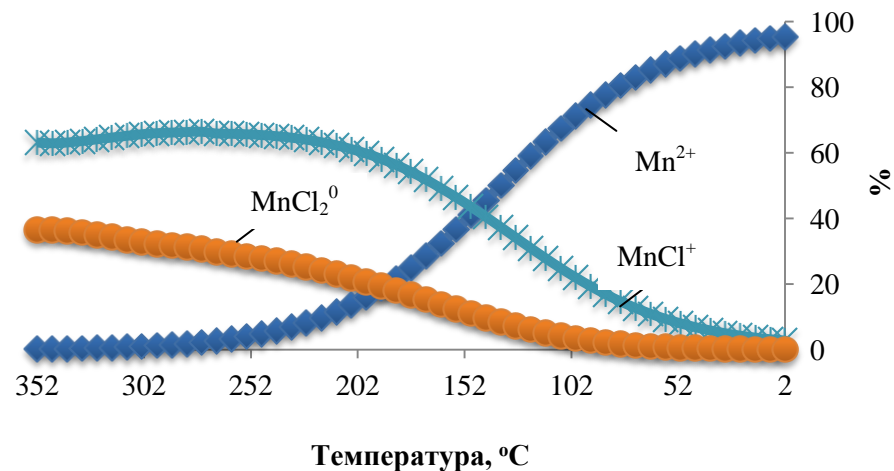


Рисунок 7. Изменение соотношений основных форм водной миграции марганца в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой

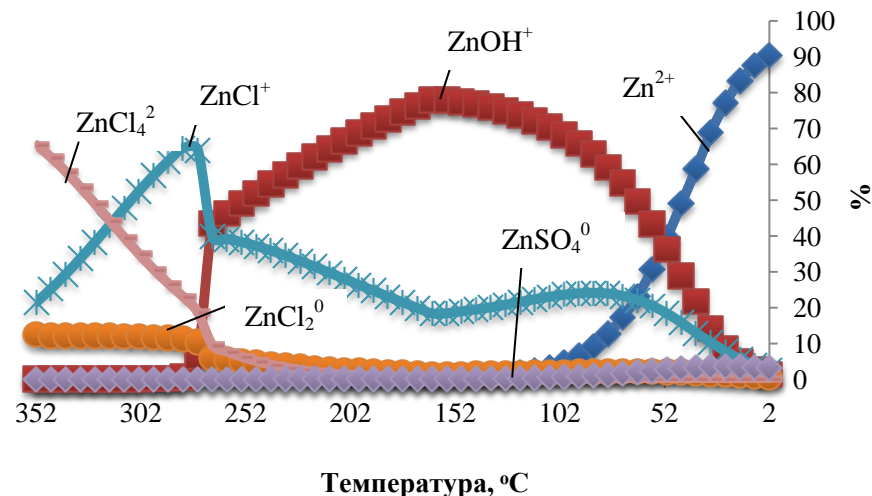


Рисунок 9. Изменение соотношений основных форм водной миграции цинка в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой

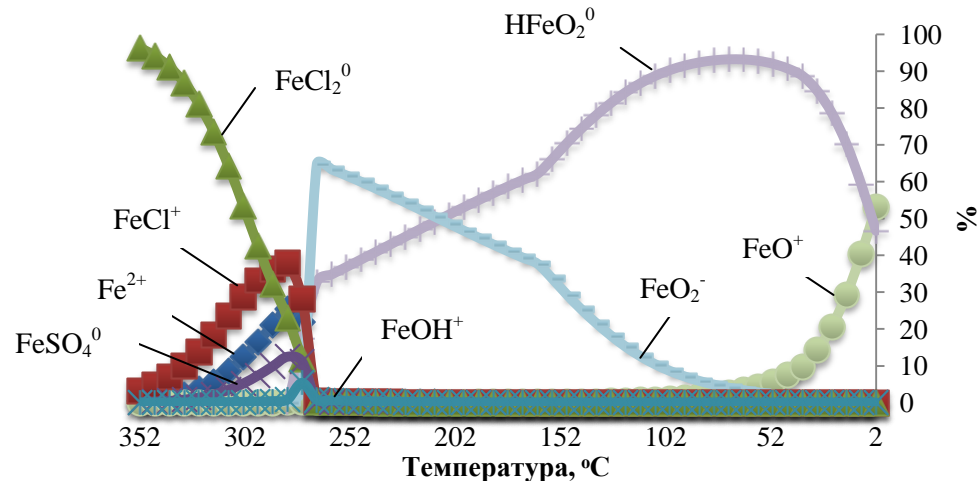


Рисунок 8. Изменение соотношений основных форм водной миграции железа в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой

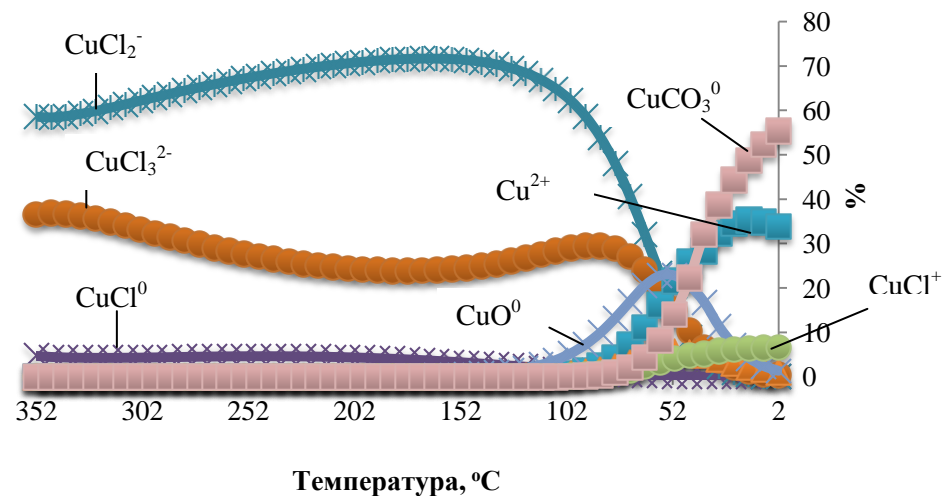


Рисунок 10. Изменение соотношений основных форм водной миграции меди в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой

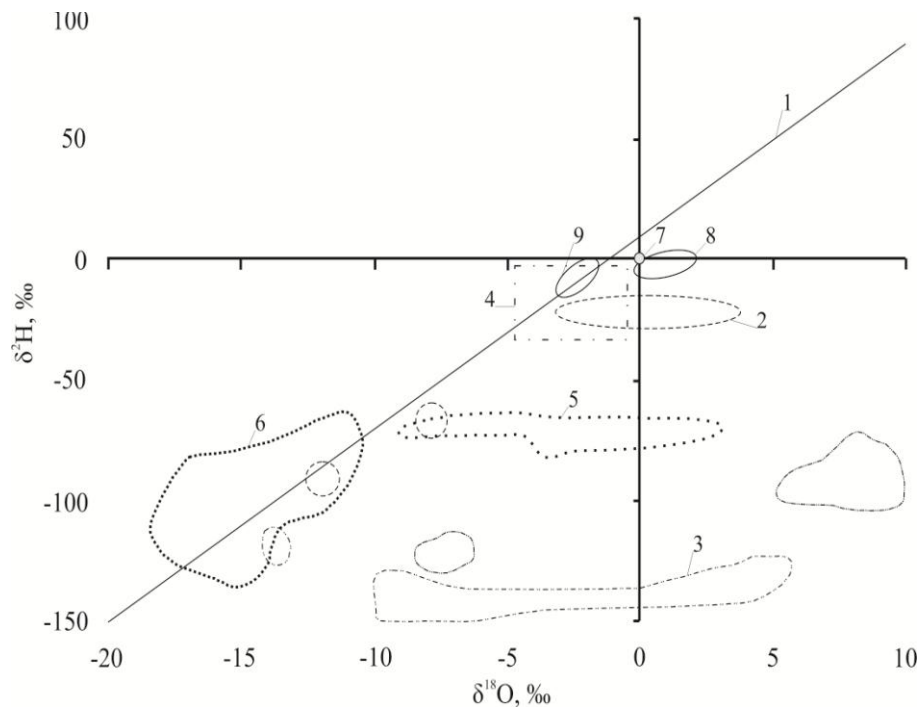


Рисунок 11. Изотопное соотношение кислорода и водорода в гидротермальных растворах. 1 – глобальная линия метеорных вод (ГЛМВ); 2 – область гидротерм Исландии; 3 – растворы включений в рудах древних колчеданных месторождений; 4 – береговые термы о. Ушишир; 5 – область сольфатар; 6 – область современных субаэральных терм; 7 – стандарт SMOW; 8 – гидротермы ВТП; 9 – пробы 37 рейса НИС «Профессор Логачев»

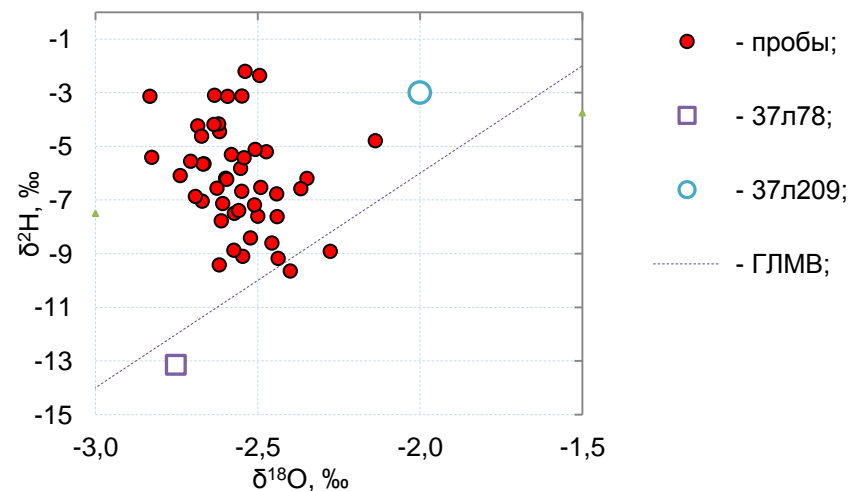


Рисунок 12. Распределение $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в гидротермальных растворах по данным 37-ого рейса НИС «Профессор Логачев»

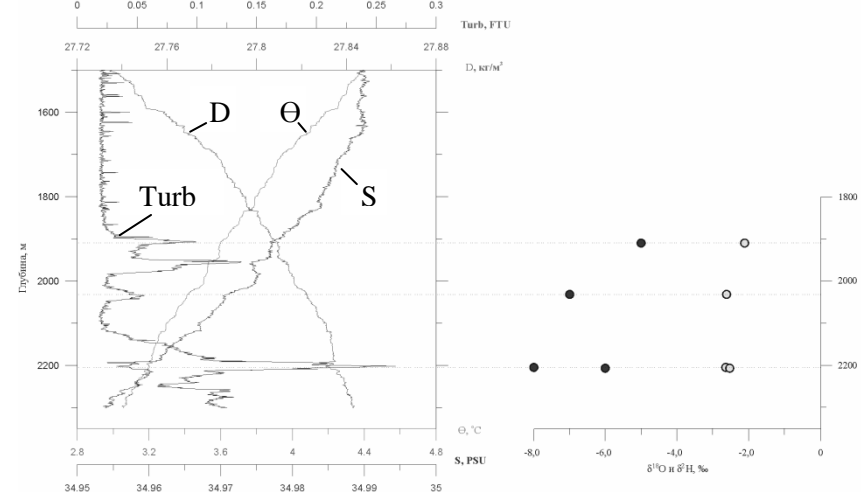


Рисунок 13. Вертикальный профиль гидрофизических параметров на станции 37L81 с измеренными значениями $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$, ‰, где Turb – мутность, FTU; D – потенциальная плотность, кг/м³; Θ – потенциальная температура, °C; S – соленость, PSU; ● - $\delta^{18}\text{O}$, ‰; ○ - $\delta^2\text{H}$, ‰