

Министерство образования и науки Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования

«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Змиевский Максимилиан Владимирович

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

Специальность 25.00.07 - Гидрогеология

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук, профессор

Судариков Сергей Михайлович

Санкт-Петербург - 2017

<b>Оглавление</b>	
<b>Введение</b> .....	<b>4</b>
<b>Глава 1 Основные черты геологического и гидрогеологического строения Атлантического океана</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1 Морфология Срединно-Атлантического хребта</b> .....	<b>11</b>
<b>1.2 Геологическое строение и рудогенез Срединно-Атлантического хребта</b> .....	<b>16</b>
<b>1.2.1 Геологическое строение и рудогенез гидротермального поля Логачев</b> ...	<b>24</b>
<b>1.3 Гидрогеологическая характеристика Срединно-Атлантического хребта</b> .....	<b>29</b>
<b>Глава 2 Формирование рудообразующих растворов и гидротермальных плюмов</b> .....	<b>36</b>
<b>2.1 Классификация гидротермальных растворов</b> .....	<b>36</b>
<b>2.2 Состав и свойства гидротермальных растворов</b> .....	<b>39</b>
<b>2.3 Формирование гидротермальных растворов</b> .....	<b>40</b>
<b>2.4 Математическое моделирование формирования гидротермальных растворов</b> .....	<b>41</b>
<b>2.4.1 Нисходящая ветвь гидротермальной системы</b> .....	<b>44</b>
<b>2.4.2 Восходящая ветвь гидротермальной системы</b> .....	<b>47</b>
<b>2.4.3 Область формирования рудных построек</b> .....	<b>50</b>
<b>2.5 Формирование гидротермальных плюмов</b> .....	<b>51</b>
<b>2.6 Гидротермальные ореолы рассеяния в пределах узла Логачев</b> .....	<b>53</b>
<b>Глава 3 Статистическое моделирование формирования состава гидротерм Океана</b> .....	<b>57</b>
<b>3.1 Методика статистического моделирования</b> .....	<b>57</b>
<b>3.2 Результаты статистического моделирования</b> .....	<b>60</b>
<b>Глава 4 Геохимическая модель формирования изотопного состава гидротермальных растворов</b> .....	<b>79</b>
<b>4.1 Значения <math>\delta^{18}\text{O}</math> и <math>\delta^2\text{H}</math> в природных водах</b> .....	<b>81</b>
<b>4.2 Значения <math>\delta^{18}\text{O}</math> и <math>\delta^2\text{H}</math> гидротермальных растворов океана</b> .....	<b>85</b>
<b>4.3 Результаты изотопных исследований придонных вод Российского заявочного участка САХ</b> .....	<b>87</b>
<b>4.4 Связь <math>\delta^{18}\text{O}</math> и <math>\delta^2\text{H}</math> с «неизотопными» параметрами</b> .....	<b>88</b>
<b>Глава 5 Термодинамическое моделирование процессов формирования гидротермальных растворов</b> .....	<b>90</b>
<b>5.1 Комплексные соединения химических компонентов в гидротермальных растворах</b> .....	<b>90</b>
<b>5.2 Свойства химических компонентов</b> .....	<b>91</b>
<b>5.3 Термодинамическое моделирование процессов смешения морской воды и гидротермальных растворов</b> .....	<b>92</b>
<b>5.4 Логическая схема процесса и исходные данные для компьютерного термодинамического моделирования</b> .....	<b>97</b>
<b>5.5 Результаты компьютерного термодинамического моделирования</b> .....	<b>100</b>
<b>Глава 6 Гидрогеохимические поиски скоплений сульфидных руд в пределах Российского заявочного участка САХ</b> .....	<b>117</b>

<b>6.1 Гидрогеохимические и гидрофизические поисковые признаки .....</b>	<b>117</b>
<b>6.2 Ион-селективные электроды. Виды, принципы действия.....</b>	<b>122</b>
<b>Заключение .....</b>	<b>133</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>136</b>

## **Введение**

### ***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) ( $12^{\circ}48'36''$ — $20^{\circ}54'36''$ 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 субмаринной 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 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 -  $MnCl^+$ ,  $MnCl_2$ ,  $FeCl_2^0$ ,  $FeCl^+$ ,  $ZnCl_4^{2-}$ ,  $ZnCl^+$ ,  $ZnCl_2^0$ ,  $CuCl_2^-$ ,  $CuCl_3^{2-}$ ,  $CuCl^0$ , 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 ( $CuCO_3^0$ ).

3) 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.

### ***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 ОА Полярная Морская Геологоразведочная 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.

## **Глава 1 Основные черты геологического и гидрогеологического строения Атлантического океана**

### **1.1 Морфология Срединно-Атлантического хребта**

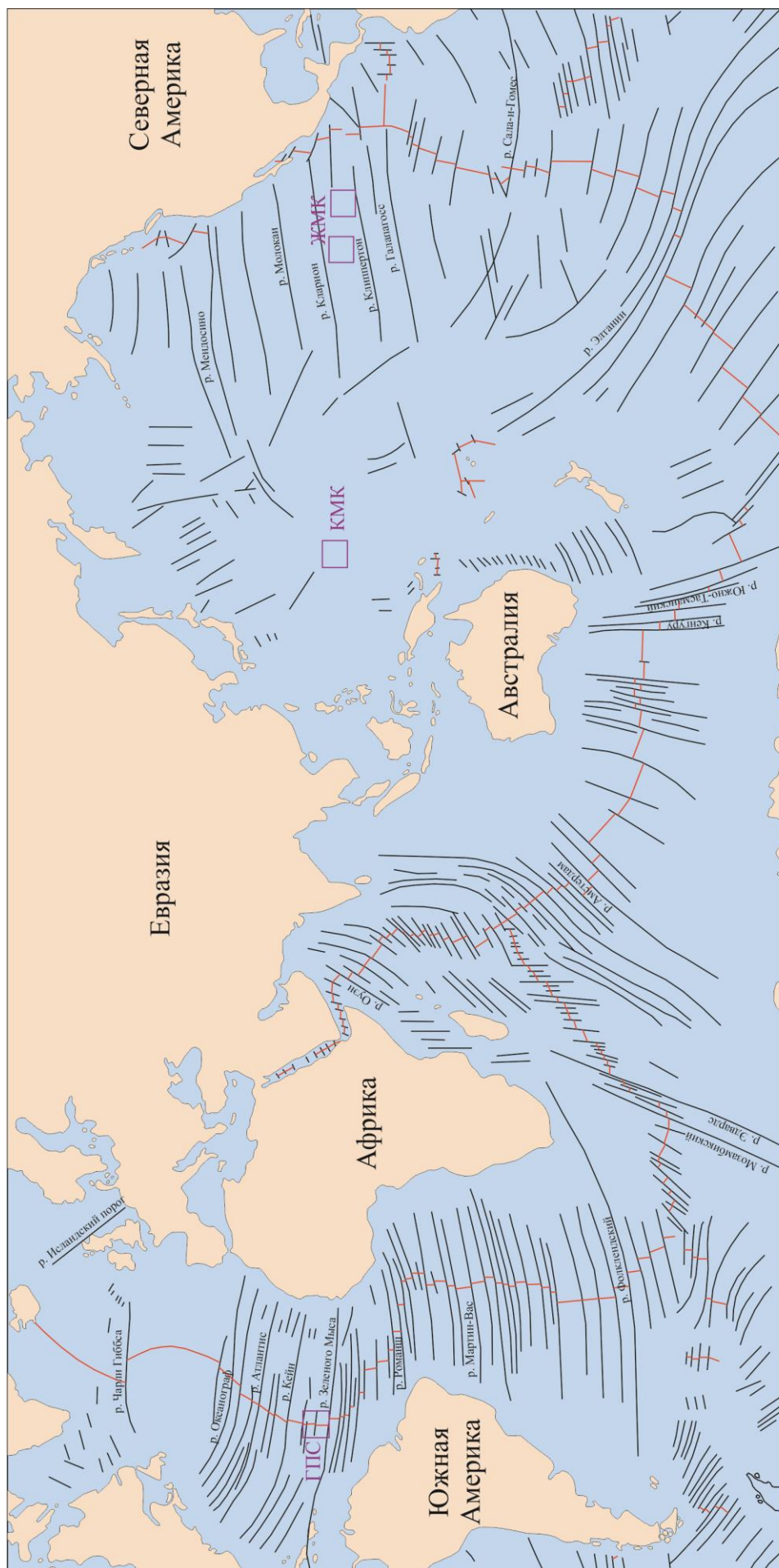
Атлантический океан имеет площадь 91,6 млн км<sup>2</sup>, что примерно составляет 16,13% от поверхности Земли. Средняя глубина около 3736 м, а наибольшая зафиксирована в желобе Пуэрто-Рико – 8742 м. Водная масса составляет 24-25% от всего объема Мирового океана.

В пределах Атлантического океана выделяют следующие формы рельефа, которые сменяют друг друга в зависимости от глубины их залегания (рисунок 1) [28]:

- 1) материковая отмель или шельф - глубина залегания варьируется от 0 до 200 м;
- 2) материковый склон залегает на глубинах от 200 до 1500-3500 м ;
- 3) глубина залегания материкового подножья достигает 4000 м;
- 4) ложе океана или абиссальные равнины (океанические котловины) залегают на глубинах в диапазоне 4000-5500 м;
- 5) глубоководные впадины или желоба;
- 6) структуры срединно-океанических хребтов.

Океанические котловины характеризуются в основном равнинным рельефом, в пределах которых присутствуют абиссальные холмы и подводные горы. [28]

Положение крупных трансформных разломов позволяет разделить ложе Атлантического океана на участки с выдержанным рельефом, батиметрией и направленностью в сдвиге осевого рифтового грабена [2, 10, 48]. При этом выделяются следующие сегменты (с севера на юг): Норвежско-Гренландский, Лабрадорско-Британский, Ньюфаундлендско-Иберийский, Центральный, Экваториальный, Южный, Приантарктический [63]. Трансформные разломы при этом подразделяются на два ранга – разломы первого ранга имеют большее простирание, всегда прослеживаются



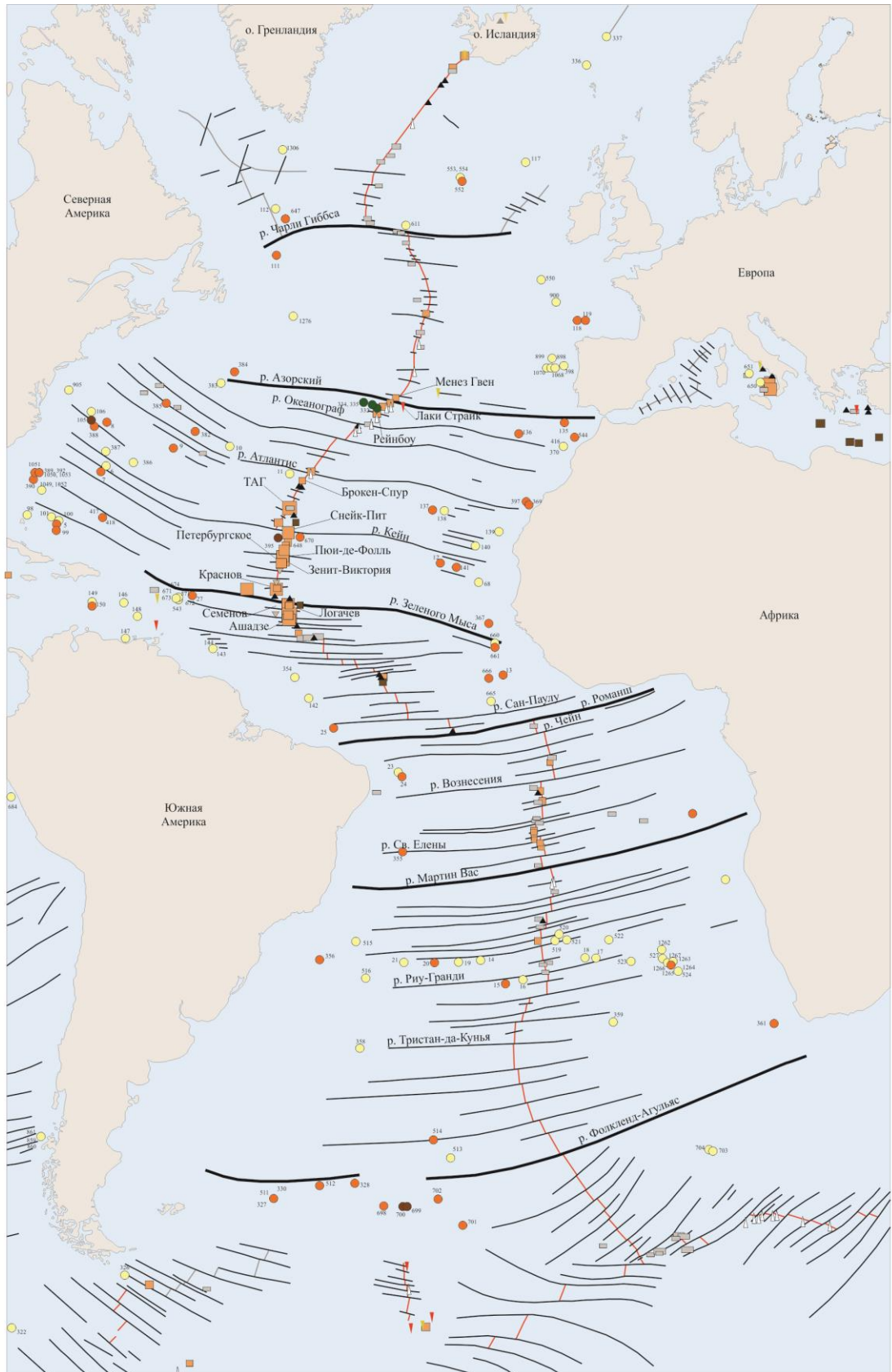
Условный обозначения

- Районы работы ЖМК, КМК, ГПС
- Разломы
- Активный центральный рифт

Рисунок 1 - Структурная схема ложа Мирового океана

за пределами структур СОХ, а также зачастую увязаны с разломными системами на материках (рисунки 2,3) [48]. Разломы II порядка прослеживаются только в пределах структур СОХ. Среди трансформных разломов выделяют 14 наиболее крупных (с севера на юг): Пико, Океанограф, Хайес, Атлантис, Кейн, Зеленого Мыса, Марафон, Меркурий, Вима, Архангельского, Долдрамс, Вернадского, Страхова и Сан-Паулу. Все трансформные разломы пересекают срединно-океанический хребет, тем самым вызывая смещения оси рифтов, достигая значений 150-459 км [48]. Морфологически трансформные разломы представляю собой желоба, ограничивающиеся приразломными хребтами. Так, разлом Атлантис смещает участок САХ на 60 км. Желоб имеет глубину 5000 м и ширину днища 1-7 км и крутые склоны 8-20°. Приразломные хребты по обеим сторонам поднимаются до уровня глубин менее 1500 м. Разлом Кейн, который ограничивает с севера российский заявочный участок, имеет максимальную глубину 4500 м и высоту приразломных хребтов до 2000 м. Смещение САХ происходит на 150 км. Ширина желоба изменяется в диапазоне 2-10 км, а крутизна стенок – 15-25°. [21, 22]

Общая протяженность срединно-океанических хребтов составляет около 60 тыс км (рисунок 1). При этом выделяют два звена в зависимости от геодинамических особенностей. Индо-Атлантическое – низкоскоростное; скорости спрединговых процессов не превышают 3-5 см/год и Индо-Тихоокеанское звено, характеризующееся высокими скоростями спрединга - от 5 см/год и более [10]. Макроструктура Атлантики при этом, в отличие от структуры Индо-Тихоокеанского звена, характеризуется симметричностью относительно субмеридионально простирающегося срединно-океанического хребта. Индо-Атлантическое звено СОХ подразделяется, в свою очередь, на три района: Северо-Атлантический, Южно-Атлантический и Западно-Атлантический хребты.



Масштаб 1:25 000 000

Рисунок 2 – Карта распространения гидротермальных образований Атлантического океана
















	Разломы
	Активный центральный рифт
	Утративший активность рифт
	Скопления массивных и прожилково-вкрапленных колчеданных руд
	Сопутствующие гидротермальные проявления (локальная сульфидная минерализация в изверженных породах; низкотемпературные проявления)
	Околорудные металлоносные осадки(проксимальные)
	Гидротермальные Fe-Mn корки
	Баритовая минерализация
	Гидротермальные источники
	Низкотемпературные (<200°C)
	Высокотемпературные (>200°C)
	Газовые аномалии (метан, водород)
	Рудопроявления в скважинах глубоководного бурения
	Fe-Mn конкреции и корки
	Металлоносные осадки и микроконкреции
	Fe-Mn конкреции, корки, металлоносные осадки и микроконкреции
	Сульфидная минерализация

Рисунок 3 – Условные обозначения к рисунку 3

Морфологически срединно-океанические хребты несколько отличаются в пределах данных звеньев. В общих чертах они представляют собой огромные нагорья, которые делятся на осевую или рифтовую зону, а также фланги хребтов (рисунок 4). Рельеф рифтовой зоны характеризуется наличием узкой впадины (грабена) вдоль оси – рифтовой долины, которая окаймлена рифтовыми хребтами. Центральная часть рифтовой долины – неовулканическая зона, в пределах которой происходит наращивание океанической коры. Ее ширина варьируется на разных участках срединно-океанических хребтов, достигая несколько тысяч километров [13]. Морфологически Индо-Тихоокеанское звено выражено менее четко, неовулканическая зона более узкая до 1 км, реже 2 км. Свод САХ поднят над котловинами на 2,5-3,0 км. Осевая долина простирается более чем на 10 км и имеет ассиметричные борта – западное крыло осевой долины более крутое, чем восточное, а высота стенок грабена достигает 1 км [48].

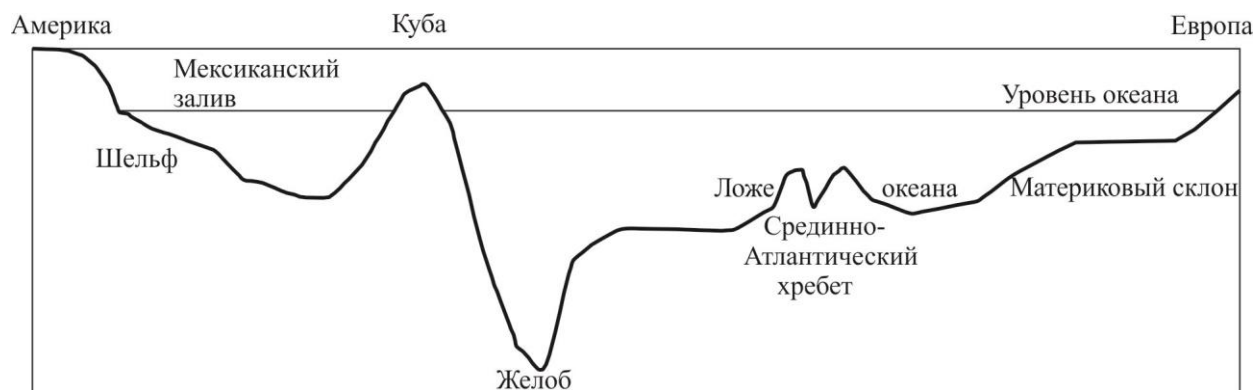


Рисунок 4 - Схематический профиль дна северной части САХ

По морфоструктурным признакам САХ можно подразделить на три группы мегасегментов [48]:

1) Участки с хорошо линейно-выраженными, регулярно сегментированными, целостными осевой и гребневой зонами. Данные участки имеют наибольшую протяженность. Дна мегасегмента в пределах САХ ограничены разломами Атлантис – Кейн, Кейн – Зеленого Мыса.

2) Участки с нарушенной линейной целостностью осевой и гребневой зон, что вызвано сдвигами, а также блоковой структурой ложа океана. Данные участки имеют сокращенную протяженность и ограничены разломами Атлантис – Хайес, Хайес – Океанограф, Зеленого Мыса – Вима, Вима – Вернадского.

3) Для третьего типа участков характерно наличие сильных поперечных нагрузок, которое приводит к блоковой разобщенности САХ (Вернадский – Сан-Паулу). Кроме этого характерно наличие современного вулканизма (к северу от разлома Океанограф).

## **1.2 Геологическое строение и рудогенез Срединно-Атлантического хребта**

Океаническая кора по своему строению делится на три слоя: осадочный и базальтовый слои, а также, подстилающий их слой габбро, амфиболитов и ультрабазитов. Ниже располагаются породы верхней мантии литосферы, которые отграничены от верхних слоев границей Мохоровичича.

В составе базальтового слоя наблюдаются определенные вариации в составе в зависимости от возраста и режима формирования. Гричук Д.В. [19] отмечает, что породы океанической коры по петрохимическому составу весьма однородны. Они относятся к толеитовой серии базальтов к группе MORB-базальтов срединно-океанических хребтов. Андреев С.И. дал более развернутую характеристику базальтового комплекса. Так, для ранних океанических плит характерны комплексы базальтов и толеит-базальтов. Данный комплекс широко развит в северо-западной части Тихого океана, на флангах Атлантического и частично на восточной окраине Индийского океана. Для участков, образованных в стадию неупорядоченного спрединга характерен базальт-ферробазальтовый и ферробазальт-базальтовый комплексы. Отличительной особенностью первого являются наличие потоков пиллоу-лав микропорфировых оливин-пироксен-плагиофировых базальтов, а также повышенного содержания титаномагнетита, обогащение кобальтом, медью и обеднение никелем. Распространен комплекс в пределах западных границ старых океанических плит Тихого океана. Второй комплекс представлен, в основном, монолитными массивными отложениями, сложенными хорошо раскристаллизованными, преимущественно афировыми базальтами. Слагают днища абиссальных котловин, которые примыкают к структурам СОХ. Для структур СОХ характерно наличие ферробазальтового и пикроферробазальтового комплексов. Отличительной особенностью ферробазальтового комплекса является повышенное содержание железа в составе слагающих минералов, темно-желтым цветом из-за микроскопической рудной сыпи титаномагнетита. Пикроферробазальтовый комплекс приурочен к неовулканической зоне СОХ. Представлен наиболее молодыми магнезиальными и магнезиально-железистыми базальтами, слагающими горсто-грабеновые структуры. [10]

В состав базальтового слоя океанической коры также относятся породы, слагающие океанические поднятия: океанические земли

(океаническое плато), вулканические и вулканогенно-тектонические хребты, поднятия, образовавшиеся за счет спрединга; а также горячие пятна.

Океанические земли - структуры, характеризующиеся увеличенной мощностью коры (около 20-30 км). Толетовые базальты, в основном слагающие их, датируются поздней юрой – ранним мелом. В Атлантическом океане наиболее яркими представителями являются Бермудское, Риу-Гранди и Сьерра-Леоне.

Вулканические хребты и нагорья тесно связаны с переходной неспрединговой зоной, время заложения большинства которых относится к концу раннего мела, что соответствует переходной зоне без проявления спрединговых процессов (апт–кампан) по модели формирования Мирового океана Андреева С.И. Они представляют собой вулканические пояса, протяженные на многие тысячи километров. Базальты данных структур отличаются субщелочным и щелочным составом. В Атлантике данные структурами являются горы Новой Англии, гор Мартин-Вас и цепи Гвинейский гор [10].

Слой габбро, амфиболитов и гипербазитов имеет наибольшую распространенность в пределах трансформных разломов. Отличительной особенностью Срединно-Атлантического хребта от других СОХ является наличие стратиграфических нарушений в виде обнажения глубинных пород, которые представлены серпентинизированными перидотитами, пироксенитами и габброидами. Такие выходы фиксируются на значительной площади – до сотен километров по простиранию хребтов и тысячи метров по вертикали. [8] Согласно одной из теории формирования данных выходов они образуются в результате разуплотнения пород вследствие их серпентинизации под воздействием высоких температур и проникающей по трещинам морской воды. Гипербазитовые породы сложены оливинами, пироксенами, клино- и ортопироксенами и шпинелидами. Представлены дунитами, гарцбургитами, лерцолитами, верлитами и пироксенитами. Габброиды включают в себя оливин, пироксен, плагиоклаз, амфибол и

рудные минералы. В зависимости от преобладания определенных минеральных ассоциаций выделяются оливиновые габбро, габбро, габбро-нориты, амфиболовые габбро, титаномагнетитовые габбро.

Горячие пятна – структуры, морфологически представляющие собой отдельные постройки центрального типа, либо же вулканические цепи. Согласно [10] выделяются пять породных ассоциаций данных структур:

- 1) исландский тип, представленный толеиты-андезитами-риолитами;
- 2) тип Уэйк-Неккер – толеиты-субщелочные базальты-анкарамиты;
- 3) тип Зеленого Мыса – толеиты-щелочно-ультраосновные породы-карбонатиты;
- 4) тип Кергелен – толеиты-габбро-сиениты;
- 5) тип Сан-Паулу – ультрабазиты.

В пределах участка САХ горячие точки представлены о. Исландия, Азорскими островами, г. Колорадо, о. Сан-Паулу, о. Вознесения, о. Буве.

Мощность и состав осадочного слоя во многом зависит от климатической зональности, глубины, расстояния от берегов, возраста конкретного участка ложа океана, а также от тектонической обстановки [6, 22]. На интенсивность и характер осадконакопления также влияют два геохимических барьера Мирового океана. Первый барьер – слой кислородного минимума, образованный под влиянием биоты на глубинах 500–800 м [2]; второй – критическая глубина карбонатонакопления – КГК (4300–5100 м) [10] или уровень карбонатной компенсации (до 5,0-5,7 км) [21]. Среди неметаллоносных осадков выделяются карбонатные, кремнистые осадки, глинистые минералы, а также цеолиты. В Атлантическом океане наблюдается общий высокий темп осадконакопления – около 5-10 мм/тыс. лет. [3] В пределах гидротермальных источников срединно-океанических хребтов осадки широко развиты и связаны, в первую очередь, с организмами. Поступление таких элементов как кремнезем, кальций, железо и ряд других в осадочный материал с помощью организмов в десятки раз превышает их

поступление с суши. А общая масса осадочного вещества планктона за год составляет около 100-110 млрд т, что также превышает привнос с суши [6]. Мощность подобных осадков зависит от интенсивности гидротермальной деятельности, а также от возраста гидротермальных систем. При сравнении мощностей осадочного покрова некоторых гидротермальных полей Атлантики, а именно, ТАГ, Снейк-Пит и Логачев было установлено, что наибольший осадочный покров приурочен к узлу ТАГ, который характеризуется наибольшей продолжительностью активности - по некоторым оценкам на порядок старше Снейк-Пит (50 и 5 млн лет соответственно) [41, 42, 51]. Организмы участвуют не только в захвате и последующем концентрировании химических элементов, но также и в транспортировке и в процессе диагенеза. По данным [41], осадочный материал, образующийся за пределами гидротермальных полей, более чем на 90 % состоит из планктонных организмов и их остатков которые включают в свой состав микрометаллы.

Минерально-сырьевые ресурсы Атлантического океана представлены, главным образом, глубоководным полиметаллическими сульфидами, металлоносными осадками.

Влияние осадочного чехла сказывается на формировании ГПС, а также и на железомарганцевый рудогенез. Андреев С.И. и др. отмечают, что кремнисто-глинистые осадки оказывают на непосредственное влияние на железомарганцевый рудогенез, в особенности на формирование Fe-Mn конкреций и корок, которые обогащены Mn, Cu и Ni [1]. Сульфидные залежи, образующиеся в районе распространения осадочной толщи, формируются не только Cu-Zn, но и полиметаллические руды, обогащенные более широким спектром рудных компонентов [3]. В частности данного вида ГПС имеют повышенные содержания Pb – около 0,4-0,9 %. Предполагается, что Pb извлекается из донных осадков при просачивании через них гидротермальных растворов во время их разгрузки.

К гидротермальным системам САХ приурочены залежи ГПС, которые представлены массивными рудами и металлоносными осадками, а также илами и рассолами. Массивные сульфидные руды залегают на поверхности дна на местах разгрузки гидротермальных растворов. Масштабы гидротермального оруденения во многом зависят от возраста гидротермальных систем. Отмечается, что частота встречаемости, морфология, размеры, состав и свойства гидротермальных залежей коррелирует со скоростью спрединга. Количество гидротермальных построек, приуроченных к высокоспрединовым хребтам, составляет около 10 на километр длины хребта. При этом, в большинстве случаев их масса не превышает 1000 т, а продолжительность гидротермальной активности не более 1000 лет. Встречаемость ГПС на низкоспрединовых хребтах гораздо ниже – в среднем 1 активный высокотемпературный гидротермальный источник на 175 км. Среди залежей ГПС низкоспрединовых хребтов наблюдаются залежи крупных размеров – до 10 млн т и более [13]. Вулканические циклы, сопровождающиеся образованием новой океанической коры, приводят к перестройке структуры тектонических трещин и разломов, по которым циркулируют гидротермальные растворы, и, как следствие, смене зон гидротермальной разгрузки. Таким образом, медленноспрединовые условия способствуют существованию стабильной системы циркуляции и возможности продолжительного накопления сульфидной залежи на одном гидротермальном поле. Образование ГПС в пределах СОХ происходит циклично с меняющимися этапами гидротермальной активности и активизации вулканических процессов. Одно из наиболее массивных рудных тел (около 4 млн т руды) располагается на гидротермальном поле ТАГ (САХ), которое имеет возраст 40-50 тыс лет и испытывавшее несколько гидротермальных циклов, продолжительностью от нескольких тысяч до нескольких десятков тыс. лет [42]. Так, например, в работе [43] отмечается, что с помощью изотопных исследований МО гидротермального поля ТАГ было установлено наличие 3 циклов

активизации и затухания гидротермальной активности за 26 тыс. Периоды активизации, при этом, оцениваются в диапазоне 3-6 тыс. лет, а периоды затухания – 6-8 тыс. лет.

Рудные постройки могут располагаться как на осях хребтов, так и на некотором удалении от них. В пределах САХ постройки встречаются на территории рифтовой долины шириной около 10-15 км и даже за ее пределами (поле Петербургское (Лост Сити)) [42].

Поля, приуроченные к осям, такие как Менез Гвен, Лаки Страйк и др., связаны с проявлениями осевого вулканизма. ГПС данного типа характеризуются относительной молодостью, а также относительной простотой состава, в котором преобладают колчеданные и цинково-колчеданные разности. За исключением гидротермального поля Рейнбоу поля осевого типа не характеризуются масштабными рудопроявлениями, а также высокими концентрациями рудных и благородных металлов [34]

Кроме «осевого» типа ГПС были выделены поля «краевого» и «склонового» типов. К полям краевого типа относится гидротермальное поле ТАГ. Гидротермальная активность связана не с активной вулканической деятельностью, а с режимом тектонического растяжения. Разгрузка гидротермальных растворов контролируется поперечными нарушениями, которые пересекают краевой глубинный разлом, в узлах пересечения которых проницаемость пород резко возрастает.

К полям склонового типа входит рудный узел Логачев, а также рудопроявления 24°30'.

Помимо активной высокотемпературной гидротермальной разгрузки наблюдается наличие диффузионных полей, в пределах которых теплые воды проникают в придонные воды сквозь рыхлые металлоносные осадки. Также в пределах гидротермальных построек наблюдаются следы закончившейся гидротермальной активности в виде реликтовых труб, покрытых оксидными минералами железа или марганца. [13]

Низкотемпературные гидротермальные отложения, приуроченные к высокотемпературным гидротермальным источникам первого типа, образуют на стенках кратеров железистые «покровы» в виде гетита с примесью нонтронита; также было отмечено присутствие опала. В пределах высокотемпературных источников второго типа «покровы» представлены гетитом с примесью ферригидрита. Во всех случаях встречаются также единичные кристаллы сульфидных минералов.

Низкотемпературные отложения диффузионного типа сложены гетитом, гематитом, ферригидритом, нонтронитом, протоферригидритом, также встречается вернадит и опал. При сравнении ГПС, образованных в результате диффузионного истечения рудообразующих растворов сквозь водопроницаемые осадки и образованных в результате разгрузки растворов в виде ламинарного потока без участия осадков, был сделан вывод о более высокой эффективности рудоотложения первых. Считается, что при разгрузке растворов в виде ламинарного потока на формирование рудного тела тратится  $\ll 2\%$  от общего рудного запаса флюида. Большая часть рассеивается в придонных водах в виде тонкодисперсного гидротермально-осадочного материала [42].

Рудные постройки представляют собой трубообразные вертикальные сульфидные образования, высота которых может достигать нескольких десятков метров, с извергающимися на их вершинах черными дымами – “черными курильщиками” [42]. Обломки труб, образующиеся периодически во время обрушения построек, формируют цоколь у их основания. При этом форма рудных тел все более и более становится холмообразной. Подобные рудные тела могут «срастаться», образуя удлиненные рудные тела [33].

В пределах Северо-Атлантического хребта ( $12^{\circ}30'$ — $40^{\circ}00'$ с.ш.) обнаружено наибольшее количество объектов ГПС – на 2012 г 25 рудных объектов. Суммарные прогнозные ресурсы оцениваются в более чем 117,025 млн тонн сухой рудной массы.

Российский заявочный участок располагается в Северной Атлантике, в пределах координат  $12^{\circ}48'36''$ — $20^{\circ}54'36''$  с.ш. (рисунок 5) Ограничивается участок разломами Кейн и Марафон. В данный район входит ряд уже открытых рудных объектов (ГПС): рудные узлы Ашадзе, Семенов, Логачев; рудные поля Краснов, Петербургское, Зенит-Виктория, Пюи-де-Фолль, Сюрприз, Ириновское, Юбилейное [48].

### **1.2.1 Геологическое строение и рудогенез гидротермального поля Логачев**

Гидротермальный узел Логачев ( $14^{\circ}45'$  с.ш.) был обнаружен в период 1993-1994 гг. в результате нескольких экспедиций ФГУБ ВНИИОкеангеология и НПО «Севморгеология» (рисунок 6). На данный момент поле Логачев относится к числу наиболее посещаемых российскими и международными экспедициями. [48]

Узел состоит из двух гидротермальных полей: Логачев-1 и Логачев-2. Гидротермальное поле Логачев-1 располагается на глубинах 2900-3000 м на сбросовом уступе у восточного борта рифтовой долины. В осадочном чехле выделяются оползневые отложения и кокколито-фораминиферовый ил. Распространены карбонатные осадки (более 60% площади) с включениями сульфидов. Район развития гидротермальных процессов ассиметричен. Западный фланг гидротермального поля включает в себя нормальные базальтовые покровы; восточный фланг приподнят и состоит из серпентинизированных перидотитов, пироксенитов и габброидов. На границе между корой рифтовой долины и приподнятым блоком восточного крыла располагается массив, сложенный в разной степени серпентинизированными ультраосновными породами – гарцбургитами, пироксенитами и серпентинитами.

На территории гидротермального поля Логачев-1 располагается множество гидротермальных построек, приуроченных как к современной гидротермальной деятельности, так уже и неактивные. Наибольшая гидротермальная постройка имеет соотношения  $200 \times 125 \times 20$  м, овальной

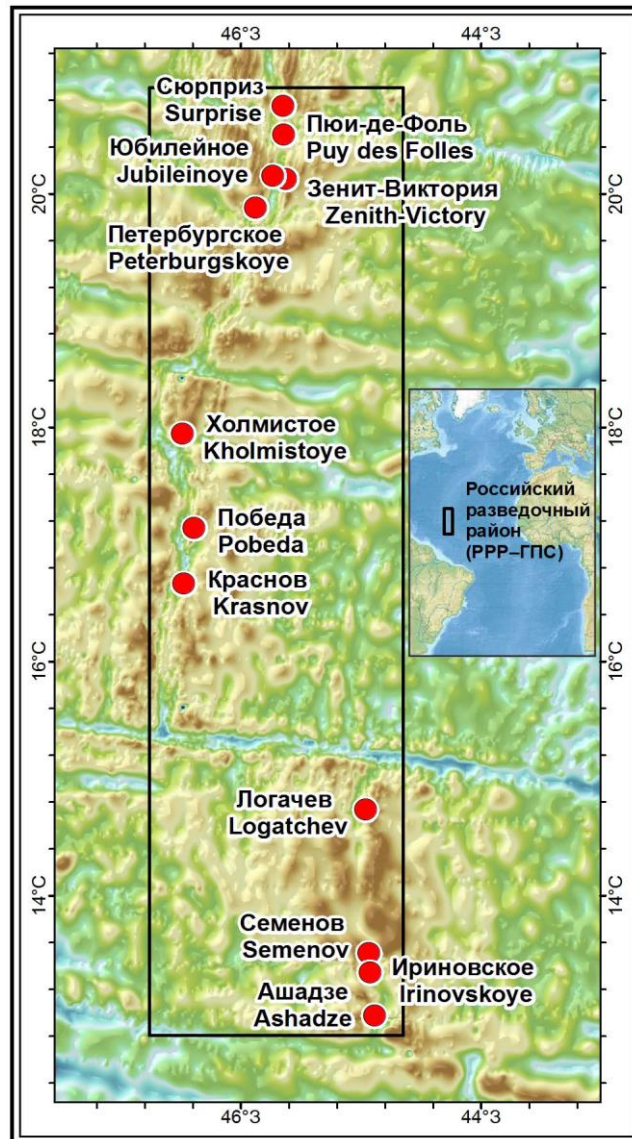


Рисунок 5 - Схема расположения открытых гидротермальных полей на российском заявочном участке [48]

формы Располагается на склоне долины с клоном  $5-10^\circ$ , в наиболее глубокой части до  $30^\circ$ . Гидротермальные отложения перекрыты маломощным прерывистым чехлом рыхлых карбонатных осадков с многочисленными обломками обломочных пород, в основном габброидов, размером до 5 см. Также часто встречаются переотложенные зеленые атакмитовые обломки. [13] В пределах узла расположено несколько гидротермальных источников, а также следы затухшей гидротермальной активности. Среди открытых высокотемпературных источников выделяют с северо-запада на юго-восток Квест, Ирина-2, IM, B, Ирина-1, Анна-Луиза, А.

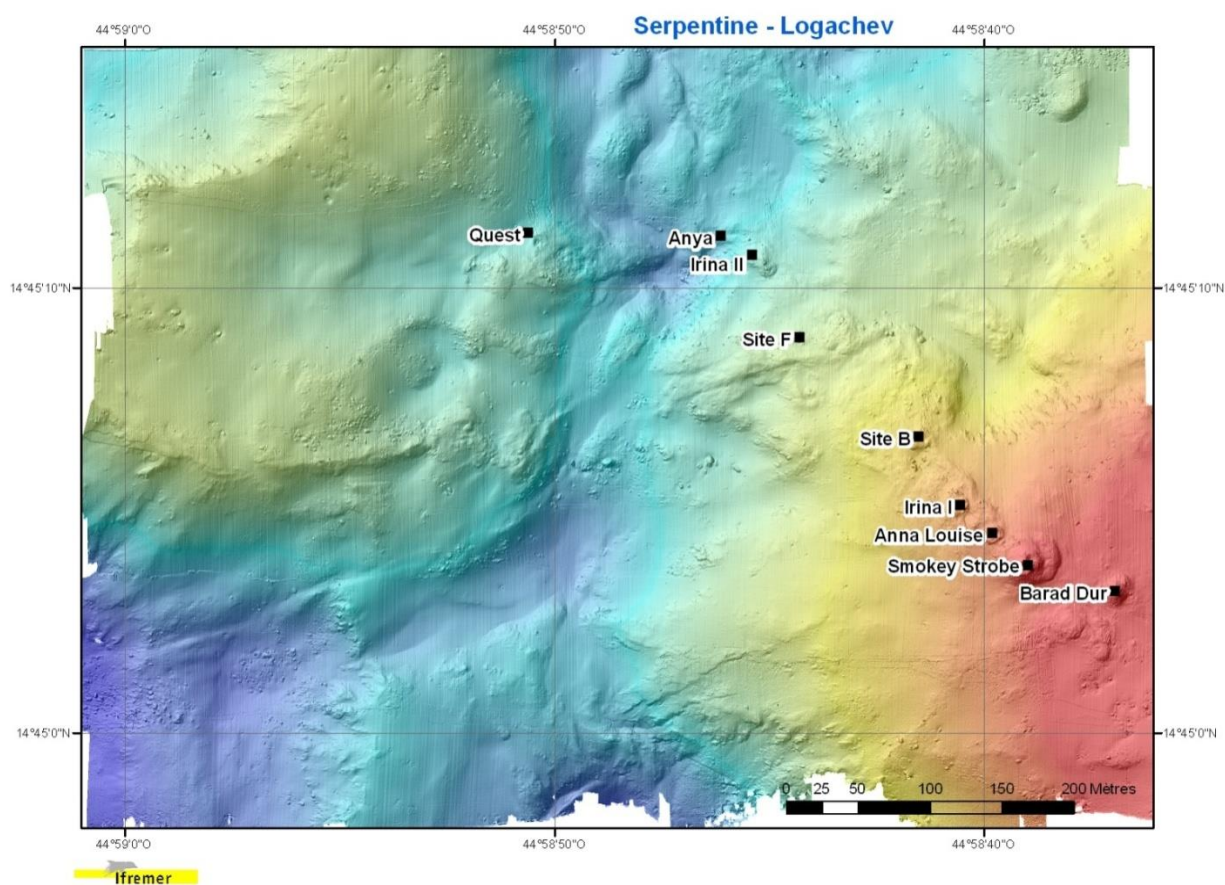


Рисунок 6 - Схематическая карта гидротермального узла Логачев [48]

На территории гидротермального поля Логачев-2 на 2014 г обнаружено шесть рудных тел на глубине около 2700 м. Самое крупное тело имеет длину 140-150 м, ширину 40-80 м, высоту 3-6 м. Сульфидные постройки имеют высоту от 0,5 до 1 м. Практически все рудные тела неактивны.

Сульфидные руды, образованные в результате высокотемпературной гидротермальной деятельности, представлены, как правило, халькопиритом, халькозином, сфалеритом, пиритом, марказитом, изокубанитом, борнитом, пирротинном, дигенитом, ковеллином (рисунок 7). Отмечено повышенное содержание таких элементов как As, Pb, Ni, Cu, Au, Co и Ti по сравнению с другими полями САХ, приуроченными к базальтам.[13, 48] Руды халькопирит-халькозинового типа с борнитом и ковеллином, отобранные на гидротермальном поле Логачев-1 характеризуются максимальными

концентрациями серебра и золота – 21 г/т и 125,7 г/т соответственно. Для других типов руд характерны более низкие содержания благородных металлов – до 2,7 г/т и 24,3 г/т соответственно. Для руд поля Логачев-1 характерны следующие содержания рудных компонентов в зависимости от типа руд: Fe (15,8-36,2%), Cu (8,3-35,5%), Zn (0,01-18,70%) [ 13]. Для поля Логачев-2 - Fe (7,55-19,23%), Cu (14,05-34,4%), Zn (7,6-21,55%), Mn (0,034-0,07%), Pb (0,038-0,102%) [48]. По сравнению со средними содержаниями рудных компонентов других гидротермальных полей Атлантики, таких как Брокен Спур, ТАГ, Снейк Пит, руды рудного узла Логачев имеют повышенные содержания Cu, Zn – Fe – 35,1, 30,25, 36,2%; Cu – 4,82, 1,62, 12%, Zn – 6,02, 1,29, 6,7% соответственно [13]; а для поля Рейнбоу – Fe – 28,99%, Cu -7,88%, Zn – 23,66%.

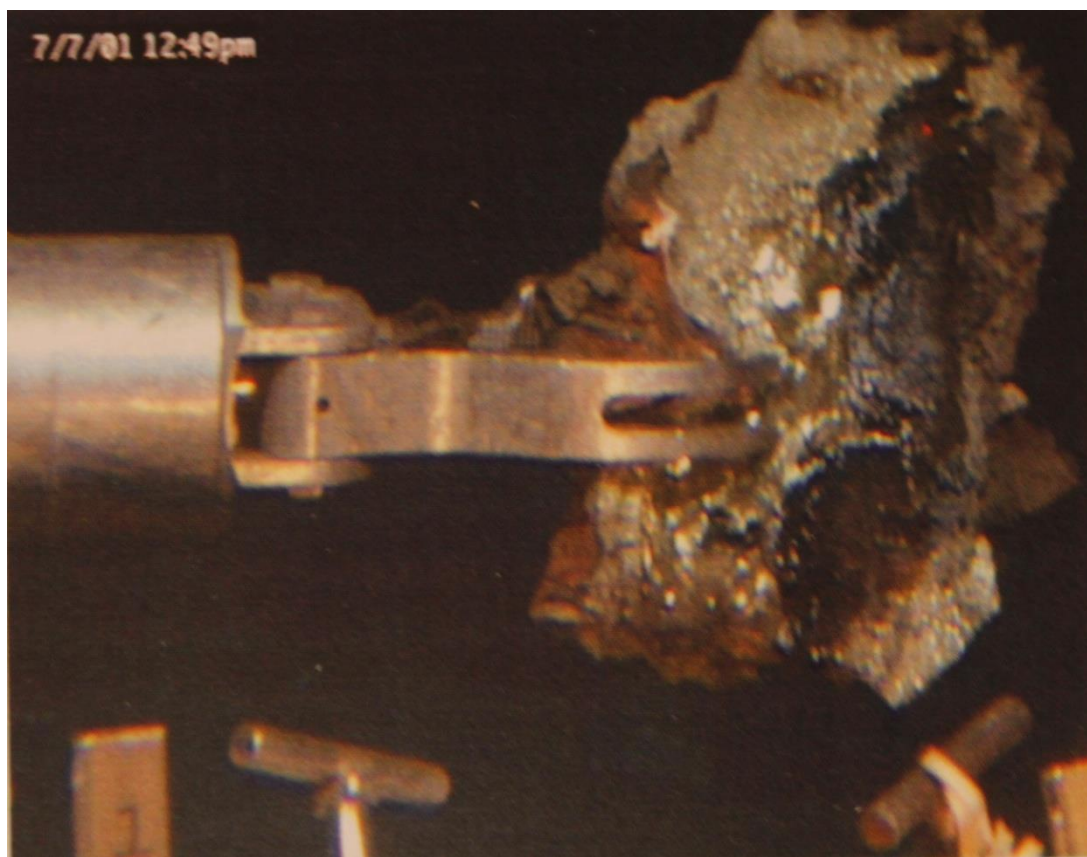


Рисунок 7 - Медно-колчеданная руда поля Логачев-1:опробование рудной постройки Ирина-2 с подводного аппарата «Элвин»

Высокотемпературные гидротермальные растворы могут разгружаться из небольших воронкообразных понижений рельефа – черные курильщики первого типа [13]. В пределах источников Ирина и Анна Луиза гидротермальные ореолы рассеяния не выходят за рамки данных понижений на юго-восточной части, тогда как на северо-западе данных понижений «черные дымы» источников выходят из воронок и перемещаются горизонтально течениями в виде стелящихся «дымов». Гидротермальные источники данного типа имеют постройки в виде труб относительно небольших размеров - до 20-50 см

Черные курильщики второго типа более распространенным явлением – растворы разгружаются их столбообразных сульфидных построек высотой около 4 м и диаметром 0,5-0,8 м.

*Океаническая кора по своему строению делится на три слоя: осадочный и базальтовый слои, а также, подстилающий их слой габбро, амфиболитов и ультрабазитов. Ниже располагаются породы верхней мантии литосферы, которые отграничены от верхних слоев границей Мохоровичича.*

*В составе базальтового слоя наблюдаются определенные вариации в составе в зависимости от возраста и режима формирования. При этом отмечается, что породы океанической коры по петрохимическому составу весьма однородны. Они относятся к толеитовой серии базальтов к группе MORB-базальтов срединно-океанических хребтов.*

*Слой габбро, амфиболитов и гипербазитов имеет наибольшую распространенность в пределах трансформных разломов. Отличительной особенностью Срединно-Атлантического хребта от других СОХ является наличие стратиграфических нарушений в виде обнажения глубинных пород, которые представлены серпентинизированными перидотитами, пироксенитами и габброидами.*

*Минерально-сырьевые ресурсы Атлантического океана представлены, главным образом, глубоководным полиметаллическими сульфидами, металлоносными осадками.*

*Гидротермальное поле Логачев относится к числу наиболее посещаемых российскими и международными экспедициями. Узел состоит из двух гидротермальных полей: Логачев-1 и Логачев-2. Гидротермальное поле Логачев-1 располагается на глубинах 2900-3000 м на сбросовом уступе у восточного борта рифтовой долины. Западный фланг гидротермального поля включает в себя нормальные базальтовые покровы; восточный фланг приподнят и состоит из серпентинизированных перидотитов, пироксенитов и габброидов.*

*Сульфидные руды, образованные в результате высокотемпературной гидротермальной деятельности, представлены, как правило, халькопиритом, халькозином, сфалеритом, пиритом, марказитом, изокубанитом, борнитом, пирротинном, дигенитом, ковеллином. Отмечено повышенное содержание таких элементов как As, Pb, Ni, Cu, Au, Co и Ti по сравнению с другими полями САХ, приуроченными к базальтам.*

### **1.3 Гидрогеологическая характеристика Срединно-Атлантического хребта**

Гидрогеологическая характеристика структур Мирового океана подробно охарактеризована в работе [27, 28]. Подчеркивается принципиальное различие между гидрогеологическими структурами континентов и океанов по строению коры, условиям водообмена, режиму подземных вод и другими особенностям.

Для большинства гидрологических систем Мирового океана характерно полное отсутствие влияния атмосферы и зоны аэрации, отсутствие влияния пресных поверхностных или атмосферных вод; подземные воды океанических гидрологических структур отличаются стабильностью режима. Температура вод океана, в отличие от вод

континентов, изменяется в узком диапазоне от  $-0,7$  до  $+3$  °С, за исключением участков современной гидротермальной деятельности.

В пределах ложа Мирового океана выделяют следующие надпорядковые гидрогеологические структуры [27, 28]:

1) Подвижные (ПГО), связанные с срединно-океаническими хребтами и поднятиями.

2) Стабильные (СГО) структуры океанических платформ.

В их пределах различают следующие гидрогеологические структуры первого порядка:

1) Субокеанические массивы трещинных вод (СОМ)

2) Субокеанические бассейны осадочного чехла (СОБ)

3) Вулканогенные бассейны (ВБО)

В океаническом фундаменте распространены трещинные и трещинно-жильные воды, а в рыхлом осадочном чехле – иловые воды, в более литофицированных осадках встречаются прослойки пластового типа и линзы подземных вод.

Субокеанические массивы трещинных вод представляют собой положительные формы рельефа (валы, хребты, поднятия), сложенные, в основном, базальтами, местами перекрытые осадками. Преобладают воды океанического типа по минерализации и составу, приуроченные к трещинам различного происхождения. На базальтовом фундаменте прерывисто залегает осадочный чехол, к которому приурочены иловые воды, либо порово-трещинными водами в литофицированных отложениях. Наиболее широко данные массивы распространены в пределах СОХ. Судариковым С.М. и Кривицкой М.В. был выделен особый тип СОМ – гипербазитовые субокеанические массивы трещинных вод, на основе анализа гидротермальных систем, приуроченных местам распространения выходов гипербазитовых пород, в частности, на гидротермальном поле Логачев-1.

Субокеанические бассейны вод осадочного чехла подразделяются в зависимости от морфологии на бассейны океанических котловин (СОБк),

субокеанические рифтовые бассейны (СОБрф), субокеанические бассейны желобов (СОБж), субокеанические бассейны прогибов (СОБп), субокеанические бассейны разломов, поперечных (СБОрп) и трансформных (СОБрт).

Субокеанические бассейны котловин. Данные бассейны располагаются по обеим сторонам СОХ. В разрезе представлены все 3 слоя, характерные для структур Океана. Отмечается увеличение осадочного слоя, и погружение базальтового к периферии бассейна от СОХ. Здесь также развиты вулканические образования, в особенности при пересечении бассейнов разломами. Одно из крыльев океанических котловин может примыкать к границе континентальных структур, что способствует поступлению подземных вод континентов в СОБк.

Субокеанические рифтовые бассейны приурочены к осевым частям СОХ и поднятий. СОБрф наиболее молодые образования среди СОБ. В пределах рифтовых структур происходит наиболее активная гидротермальная деятельность Мирового океана. Участки СОХ и поднятий содержат в себе большое количество разломных структур, в результате чего, зачастую, на поверхность выходят породы 2ого и 3его слоя океанической коры. Разломы служат путями гидротермальных растворов, а также магматических расплавов.

Субокеанические бассейны желобов и прогибов также как и СОБрф имеют вытянутую структуру. На склонах желобов могут обнажаться породы 2ого и 3его слоя. По аналогии со структурами СОБк одно из крыльев желобов или прогибов может иметь связь с континентальными бассейнами. В связи с глубиной океанических желобов большей, чем критическая глубина карбонатакопления, в составе осадочного слоя преобладают глинистые отложения.

Отличительной особенностью субокеанических бассейнов поперечных и трансформных разломов является относительно повышенная обводненность базальтового слоя, что вызвано наличием сильной

трещиноватости. Данные бассейны, как правило, располагаются вкрест простирания срединно-океанических хребтов и поднятий.

Вулканогенные бассейны – наиболее молодые структуры, распространенные в пределах рифтов и поднятий, а также поперечных и продольных разломах. В пределах котловин они могут образовать поднятия значительных размеров (подводный вулканический хребет Северо-Западных Императорских гор, система вулканических бассейнов Гавайского архипелага)

Коллекторские свойства гидрогеологических структур изучены слабо. Наилучшими фильтрационными свойствами обладают коралловые постройки, эффузивные породы с пемзовой текстурой, а также сильнотрещиноватые породы базит-гипербазитового состава и вулканогенного генезиса. Подземные воды движутся вследствие геостатических и тектонических напряжений, изменяющих емкость трещинно-порового пространства. Особая роль принадлежит зонам спрединга океанических плит. Для этой зоны характерно поглощение морской воды по трещинам флангов срединно-океанических хребтов и подъем нагретых вод преимущественно в осевой зоне.

Гидрогеотермальные системы Океана приуроченные к структурам САХ можно также подразделить по пространственному расположению относительно оси спрединга аналогично подобной классификации ГПС, рассмотренной ранее. Судариковым С.М. были выделены внутренние и внешние ГГТС [48]. Согласно данной классификации внутренние структуры – это структуры, приуроченные к нижним частям склонов и днища рифтовой долины. Для этих областей характерна разгрузка высокотемпературных растворов. Среди внутренних ГГТС выделяются осевые и склоновые структуры.

Осевые структуры содержат в себе трещинные и трещинно-жильные воды, реже пластово-трещинные воды, приуроченные к «неовулканическим поднятиям», вытянутым вдоль оси СОХ. К подобным гидрогеотермальным

структурам на участке САХ относятся такие молодые гидротермальные поля как Брокен Спур, Снейк Пит и др. или более «зрелые» поля как ТАГ. Выходы гидротермальных растворов наблюдаются в пределах нераздробленного базальтового фундамента, либо на поверхности интенсивно раздробленного фундамента или осыпи вулканитов.

Характерной чертой склоновых структур является длительная и непрерывная гидротермальная деятельность. К данным гидротермальным структурам САХ относятся поля Логачев, Ашадзе, Рейнбоу, а также восточный фланг поля ТАГ и др. В пределах данных структур водовмещающими породами являются серпентинизированные габбро, диориты, долериты. Помимо трещино-жильных вод на поверхности уступов формируются пластово-поровые воды в осадках и в щебнисто-глыбовых коллювиальных отложениях склонов рифтовой долины [48].

Внешние структуры САХ приурочены к внешним частям склонов и вершине хребтов. На данный момент на Срединно-Атлантическом хребте известно только одно гидротермальное поле – Лост Сити. Данное поле характеризуется низкими температурами гидротермальных растворов (до 75°C), карбонатным составом формирующихся на месте разгрузки трубных комплексов, которые являются самыми крупными из открытых – до 60 м в высоту и до 10 м в ширину [48].

*Таким образом, существует достаточно подробная классификация гидрогеологических структур Мирового океана. Главными таксонами которых являются подвижные и стабильные структуры, в пределах которых выделяются: субокеанические массивы трещинных вод, субокеанические бассейны осадочного чехла, а также вулканогенные бассейны. Более дробное деление характерно для гидрогеологических структур осадочного чехла, выполненное по морфологическому признаку. Выделяются бассейны океанических котловин, субокеанические рифтовые бассейны, субокеанические бассейны желобов, субокеанические бассейны прогибов, субокеанические бассейны разломов, поперечных и трансформных.*

## **Выводы**

1) Океаническая кора по своему строению делится на три слоя: осадочный и базальтовый слои, а также, подстилающий их слой габбро, амфиболитов и ультрабазитов. Ниже располагаются породы верхней мантии литосферы, которые отграничены от верхних слоев границей Мохоровичича.

2) В составе базальтового слоя наблюдаются определенные вариации в составе в зависимости от возраста и режима формирования. При этом отмечается, что породы океанической коры по петрохимическому составу весьма однородны. Они относятся к толеитовой серии базальтов к группе MORB-базальтов срединно-океанических хребтов.

3) Слой габбро, амфиболитов и гипербазитов имеет наибольшую распространенность в пределах трансформных разломов. Отличительной особенностью Срединно-Атлантического хребта от других СОХ является наличие стратиграфических нарушений в виде обнажения глубинных пород, которые представлены серпентинизированными перидотитами, пироксенитами и габброидами.

4) Минерально-сырьевые ресурсы Атлантического океана представлены, главным образом, глубоководным полиметаллическими сульфидами, металлоносными осадками.

5) Гидротермальное поле Логачев относится к числу наиболее посещаемых российскими и международными экспедициями. Узел состоит из двух гидротермальных полей: Логачев-1 и Логачев-2. Гидротермальное поле Логачев-1 располагается на глубинах 2900-3000 м на сбросовом уступе у восточного борта рифтовой долины. Западный фланг гидротермального поля включает в себя нормальные базальтовые покровы; восточный фланг приподнят и состоит из серпентинизированных перидотитов, пироксенитов и габброидов.

6) Сульфидные руды, образованные в результате высокотемпературной гидротермальной деятельности, представлены, как правило, халькопиритом, халькозином, сфалеритом, пиритом, марказитом,

изокубанитом, борнитом, пирротинном, дигенитом, ковеллином. Отмечено повышенное содержание таких элементов как As, Pb, Ni, Cu, Au, Co и Ti по сравнению с другими полями САХ, приуроченными к базальтам.

7) Существует достаточно подробная классификация гидрогеологических структур Мирового океана. Главными таксонами которых являются подвижные и стабильные структуры, в пределах которых выделяются: субокеанические массивы трещинных вод, субокеанические бассейны осадочного чехла, а также вулканогенные бассейны. Более дробное деление характерно для гидрогеологических структур осадочного чехла, выполненное по морфологическому признаку. Выделяются бассейны океанических котловин, субокеанические рифтовые бассейны, субокеанические бассейны желобов, субокеанические бассейны прогибов, субокеанические бассейны разломов, поперечных и трансформных.

## **Глава 2 Формирование рудообразующих растворов и гидротермальных плюмов**

### **2.1 Классификация гидротермальных растворов**

На данный момент существует множество классификаций гидротерм, основанных на различных параметрах растворов. Основные критерии разделения гидротерм являются газовый состав термальных вод, анионный и катионный составы, кислотность и щелочность растворов, значения окислительно-восстановительного потенциала, температура и др. [29]. Тем не менее, гидротермальные растворы Океана, в частности САХ, не вписываются ни в одну из существующих классификаций. Отличительной их чертой является повышенные содержания диоксида углерода, сероводорода, метана, водорода, кислая реакция, восстановительные значения редокс-потенциала, практически полное отсутствие магния и сульфат-иона [48]. Минерализация близка к одной в морской воде, в том числе и в связи с отсутствием участия поверхностных пресных вод в формировании гидротерм. В работах [19] отмечается, что в формировании гидротермальных растворов участие магматических флюидов крайне мало (до 5%). Так, например, сероводородные-углекислые термы по классификации [29] представляют собой конденсат смеси пара и вулканических газов. Среди газов представлены не только  $H_2S$ ,  $CO_2$ , но и  $HCl$ ,  $HF$ ,  $SO_2$  и др. Температура парогидротерм может достигать  $700^\circ C$ . Они характеризуются низкими значениями рН, а также окислительными значениями Eh (300-800 мВ) при условии наличия в гидротермах  $HCl$  и  $HF$ . Сами термальные воды этого типа кислые и восстановительные. Минерализация обычно варьируется в пределах 1-20 г/л. Данные гидротермы развиты в пределах Камчатки, Японии, а также других приповерхностных областях приповерхностного вулканизма [29]. К классу углекисло-водородных терм относятся, в частности, термы Исландии. Растворы данных гидротерм имеют восстановительную реакцию (Eh от -300 до 0 мВ), слабощелочную реакцию, а также минерализацию до 2 г/л. Несмотря на то, что п-ов Рейкьянес в Исландии лежит на продолжении

Срединно-Атлантического хребта, составы субаквальных гидротерм и гидротерм Исландии в значительной степени разнятся, в первую очередь в связи с участием атмосферных осадков в формировании растворов. Таким образом, существует необходимость выделить субаквальные гидротермы Океана в самостоятельную группу гидротермальных растворов.

Классификация гидротерм Океана была разработана Судариковым С.М. [48] на основе существующего районирования минеральных и промышленных вод суши (Толстихин, Посохов, 1975) [59].

I. Провинция срединно-океанических хребтов. Гидротермы данных провинций характеризуются сероводородно-углекислым хлоридным натриевым составом, бессульфатные и лишенные магния, с повышенными содержаниями диоксида углерода, сероводорода, водорода и метана, кислые и восстановительными значениями редокс-потенциала и высоким содержанием металлов. Отмечается выраженная корреляция между соленостью и величиной рН. Максимальные температуры разгружающихся растворов достигают 420°C. В составах гидротерм СОХ наблюдаются вариации состава в зависимости от геолого-тектонических обстановок. Выделяются три основные типа гидротерм.

1. Вулканогенные гидротермы центров спрединга. Гидротермы приурочены к вулканогенным бассейнам (ВБО). В пределах высоко- и среднесрединговых хребтов наблюдаются распресненные растворы, формирующие мегаллюмы в придонных водах Океана, а также рассолы. В этих условиях формируются гидротермальные растворы с максимальными концентрациями рудных компонентов, а также Li, Be, Al. Отмечается, что состав растворов медленноспрединговых хребтов отличается относительной стабильностью. По большей части концентрации большинства компонентов гидротермальных растворов САХ, представляющий промышленный интерес ниже, чем на ВТП, кроме Cu и Au, а также Cs, Sr, Co, Cd.

2. В пределах выделенных гидротермальных структур САХ, приуроченных к выходам ультраосновных пород, развиты гидротермальные

растворы, характеризующиеся повышенным содержанием Li, водорода и метана. Руды, формирующиеся данными гидротермами, отличаются повышенными концентрациями Cu, Au, Ag, Co, Fe, Mn. Данный типа гидротерм Океана был выделен Судариковым С.М. и Кривицкой М.В.[34]

К данному типу гидротерм относятся гидротермальные источники поля Логачев, растворы которых исследуются в данной работе.

3. Вулкано-седиментогенные гидротермы центров медленного спрединга, частично перекрытые осадками. Характерной чертой данных гидротерм является повышенные концентрации В, I, NH<sub>3</sub>, Li, Rb, Be, а также самые высокие концентрации из известных гидротерм Cs, Sr, As, Se.

II. Провинции океанических окраин, подразделяются на два типа:

1. Островодужные гидротермы характеризуются сульфатно-хлоридным магниево-натриевым составом с высокими содержаниями Mn, Fe, Zn, Pb (гидротермальные проявления Курильской, Марианской, Новогейбридной дуг в пределах Тихого океана, а также Липарская и Эллинская дуги Средиземного моря).

2. Гидротермальные растворы задугового рифтогенеза по составу близки к растворам COX, за исключением повышенного содержания K, Rb, Pb, Mn. Имеют хлоридный калиево-натриевый состав.

III. Гидротермальные растворы развитые в пределах Красного моря имеют уникальный хлор-кальциевый состав с минерализацией более 150 г/л [54].

IV. Гидротермальные растворы внутриплитных вулканов («горячие» точки) характеризуются повышенным содержанием гидрокарбонат-иона, пониженными концентрациями калия и сравнительно низкой металлоносностью. Данные растворы имеют низкую минерализацию и пониженные температуры.

## 2.2 Состав и свойства гидротермальных растворов

Гидротермальные растворы имеют повышенные концентрации большинства компонентов, в первую очередь рудных. В противовес к этому концентрации сульфат и магний иона ниже, чем в морской воде.

Результаты экспериментальных исследований и модельных расчетов приводят к выводу об образовании в недрах гидротермальных систем бессульфатных и лишенных магния вод "end members" – конечных гидротермальных растворов (КГР)

Максимальная температура, измеренная в источниках гидротермальных полей, близка к 352°C [23, 48]. При этом концентрации Mg и сульфат-иона в высокотемпературных растворах резко понижены и часто близки к аналитическому нулю.

Для микроэлементного состава океанских гидротерм характерно превышение концентраций цинка и меди относительно состава морской воды на 4-5 порядков.

Данные о содержании сероводорода и CO<sub>2</sub> свидетельствуют о том, что значительные концентрации этих компонентов присущи гидротермальным растворам. Кроме того, в газовом и изотопном составе океанских терм обычно наблюдаются также повышенные содержания CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, He. Очень высокие концентрации CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> зафиксированы в растворах трюга Окинава, причем на гидротермальных полях наблюдалась разгрузка жидкого диоксида углерода и формирование газогидратов. Отношения CO<sub>2</sub>/<sup>β</sup> не более чем на порядок выше, нежели в термах срединно-океанических хребтов и близки к таковым в вулканических газах островодужных вулканов. Избыток CO<sub>2</sub> связывается с поступлением из обогащенных карбонатами осадков в процессе субдукции. Кроме того, CH<sub>4</sub> из трюга Окинава заметно обеднен δ<sup>13</sup>C в сравнении с центрами спрединга COX, свободными от осадков и, по этому показателю близок к термокаталитическому CH<sub>4</sub> из растворов впадины Гуаймас (-43,2 – -50,8), что позволяет предположить доминирующее влияние седиментогенного органического вещества на генезис метана.

### 2.3 Формирование гидротермальных растворов

Рудообразующие гидротермальные растворы образуются в результате высокотемпературного взаимодействия морской воды и вмещающих пород, При этом в растворы переходит большинство химических компонентов, а ряд компонентов переходит в твердую или газовую фазы.

Существование долгоживущих гидротермальных систем в пределах срединно-океанических хребтов предопределяется наличием постоянного источника тепла. В данном случае им выступают магматические расплавы, образующие камеры на глубине нескольких километров под осевой зоной хребтов. Результаты геофизических исследований показывают, что геометрия магматических камер на участках с различными скоростями спрединга различна – наибольшие размеры характерны для быстроспрединговых хребтов (2-4 км), тогда как в пределах медленноспрединговых хребтов магматические камеры намного уже, а зачастую и не фиксируются вообще [19].

Морская вода проникает по системам трещин вмещающих пород на большие глубины, нагревается вблизи положения магматических камер, вследствие чего плотность ее падает, повышается плавучесть. Перегретые воды устремляются вверх, а на их место подсасываются новые порции морской воды.

Таким образом, при приятии данной модели рециклинга гидротермальная активность должна быть сфокусирована в пределах рифтовой долины. В действительности же большая часть активных гидротермальных полей САХ приурочена к бортам долины.

К тому же обнаруженные на гидротермальных полях молодые базальты говорят о том, что гидротермальная активность связана в первую очередь с внедрением магм не только в осевой зоне, но и на удалении от нее. Все это говорит о необходимости корректировки современных представлений о формировании растворов.

## 2.4 Математическое моделирование формирования гидротермальных растворов

Процесс формирования рудоносных растворов в недрах гидротермальных систем хорошо изучен многими авторами, в том числе с помощью математического моделирования: компьютерного термодинамического моделирования, создания транспортных гидродинамических моделей, а также попытке их синтеза, с учетом процессов переноса вещества и тепла, а также химических реакций, протекающих между флюидами и вмещающими породами [60, 61].

В результате взаимодействия по вмещающим породам развиваются вторичные минеральные ассоциации, состав которых зависит от ряда факторов. При термодинамическом моделировании данных процессов в качестве основных параметров выделяются температура и отношение вода/порода (В/П). Вариации данных параметров определяют интенсивность взаимодействия морской воды с породами, а также на характер новообразуемых минеральных ассоциаций.

Миграции растворов на разных участках гидротермальных систем неодинакова – для восходящей ветви свойственны более высокие скорости движения, нежели для нисходящей. Также на восходящей ветви процессы тепло-массообмена не столь существенны и процесс миграции в целом близок к адиабатическому [16, 17, 19].

Характер миграции растворов в недрах гидротермальных систем подробно описывается гидродинамическими моделями [60, 61]. Гидротермальная система рассматривалась Д.В. Гричуком как двумерный участок земной коры, содержащий в себе интрузивное тело и область повышенной проницаемости (рисунок 8). Помимо прочего были заданы граничные условия системы – нижняя граница системы отвечает глубине максимального проникновения растворов, боковая правая граница бесконечно удалена от центральной оси, которая делит систему на два симметричных участка, что позволяет исследовать только один из них.

Центральная ось, также как и бесконечно удаленная и нижняя граница непроницаемы для миграции растворов. Результатами такого моделирования являются траектории точечных порций раствора (начальные координаты которого задаются произвольно), распределения температур и давлений, а также скоростей фильтрации в пространстве и во времени.

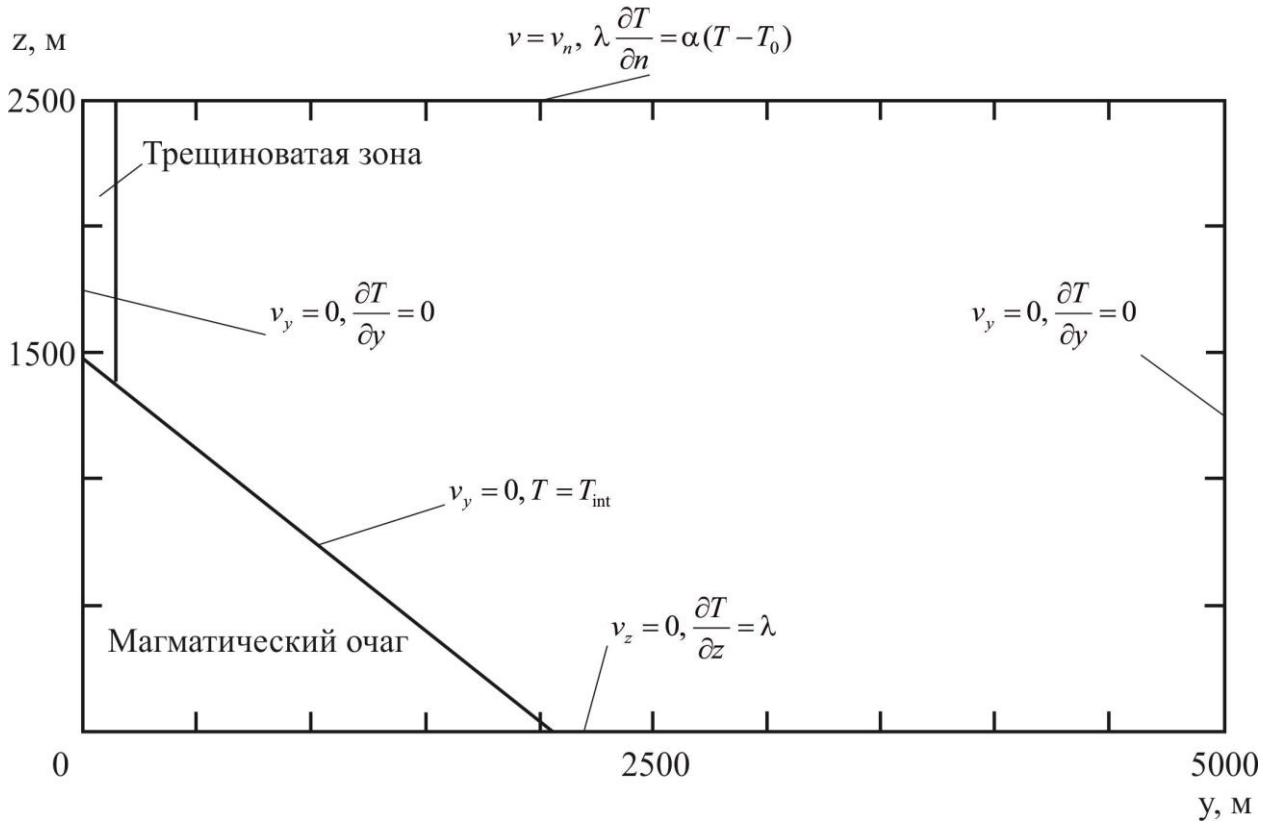


Рисунок 8 - Система координат модели и граничные условия для гидродинамических уравнений.  $V_y, V_z$  – компоненты поля скоростей флюида,  $\lambda$  – теплопроводность воды,  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи тепла от дна к воде [60]

Из анализа траектории маркеров был сделан вывод о том, что в недрах систем существует две зоны, каждая из которых характеризуется определенными свойствами течения растворов (рисунки. 9, 10). Первая область характеризуется «нормальным» течением, во время которого не происходит перемешивания порций растворов. Данная область располагается на удалении от трещиноватой зоны и занимает практически всю ширину системы. Вторая область – «смещения», в пределах которой происходит

смешение порций растворов с различной предысторией. В связи с этим возникают «замкнутые» конвективные ячейки. Ширина данной области составляет несколько сотен метров. Восходящее движение начинается от кровли магматической камеры и продолжается субпараллельно ему. [60] Как видно из рисунков №№ 9, 10 размеры замкнутых конвективных ячеек зависят от времени жизни гидротермальной системы: ранние этапы развития характеризуются наибольшими размерами, тогда как при прогреве системы область смешения уменьшается [60].

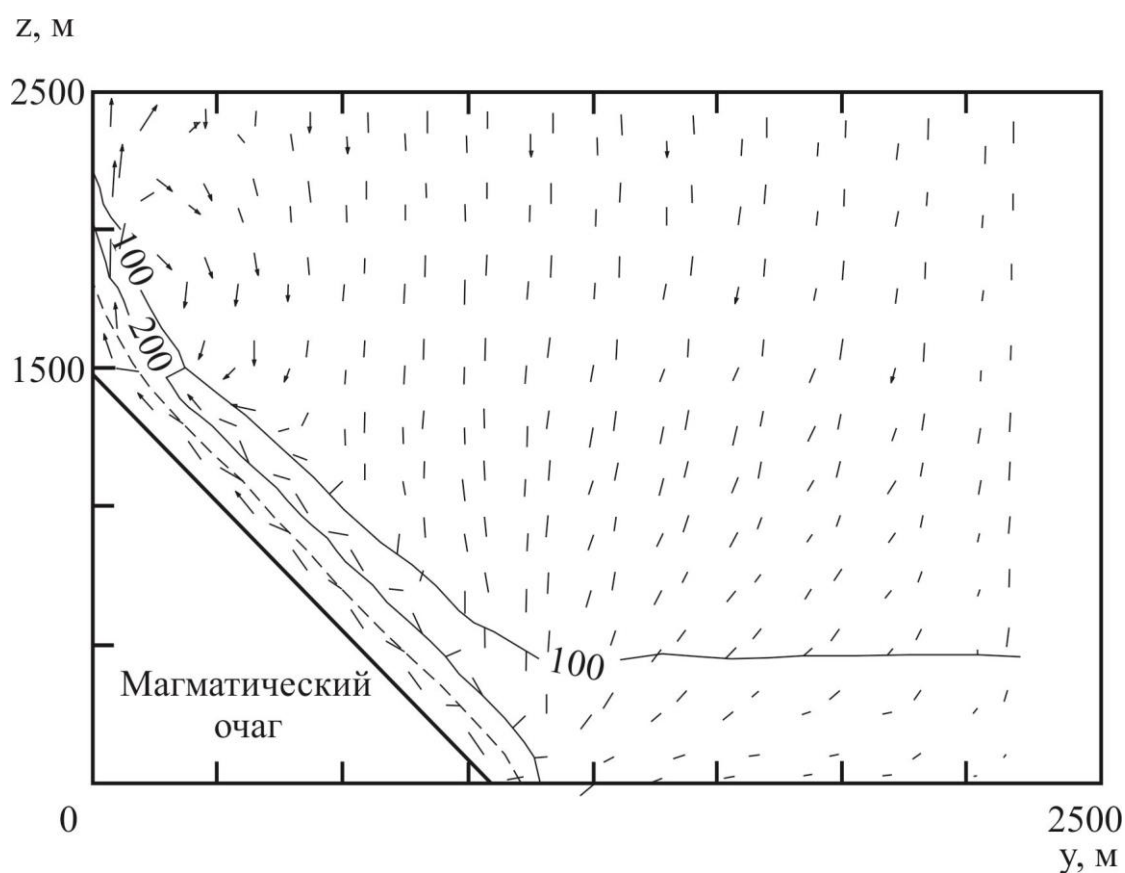


Рисунок 9 - Изотермы и скорости фильтрации раствора, рассчитанные на 500 лет (длина стрелок пропорциональна логарифму скорости фильтрации) [60]

В структуре гидротермальной системы выделяются три участка: нисходящая и восходящая ветви [19], а также участок рудной постройки [18]. Моделирование взаимодействия морской воды с ультрабазитами, которые были выделены в качестве вмещающих пород на ряде гидротермальных

полей, не проводилось. В работе [35] вмещающие породы были представлены в виде гетерогенной в вещественном отношении толщи, состоящей из слоев базальта, габброидов и гипербазитов, что основывается на результатах, в том числе, глубоководного бурения [8].

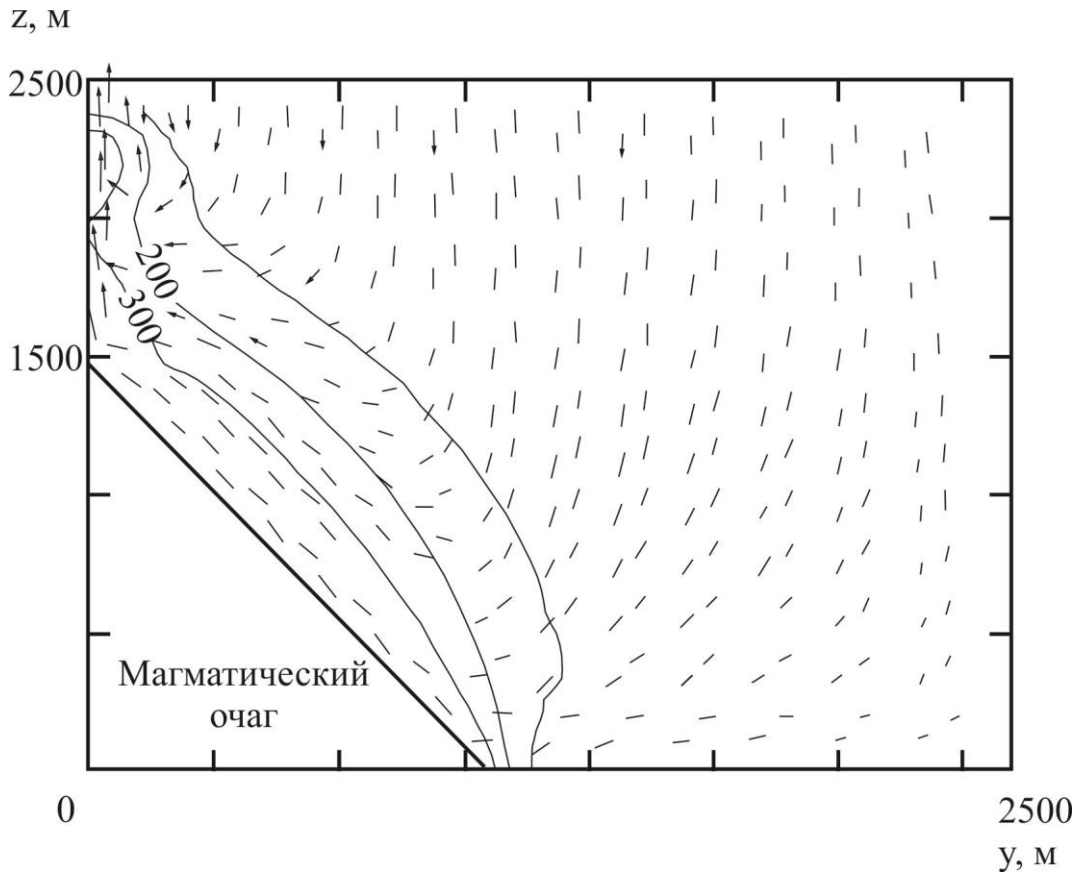


Рисунок 10 - Изотермы и скорости фильтрации раствора, рассчитанные на 8000 лет (длина стрелок пропорциональна логарифму скорости фильтрации) [60]

#### 2.4.1 Нисходящая ветвь гидротермальной системы

Миграция гидротермальных растворов наиболее детально рассмотрена в работах [15, 19]. Результаты моделирования взаимодействия морской воды с базальтами во многом зависят от принятых времени жизни гидротермальной системы и от «свежести» вмещающих пород. Так, в результате моделирования со свежими базальтами (вариант модели «первая волна») и для короткоживущей гидротермальной системы были получены

следующие результаты - существуют 2 устойчивые ассоциации минералов, образованные в результате взаимодействия морской воды и вмещающих пород. Первая ассоциация отвечает низкотемпературной зоне ( $T < 230$  °C) и с величиной В/П менее 0,027. Она представлена следующими минералами: кварц+хлорит+гематит+ангидрит±каолинит±талек. При этом раствор теряет Mg (переходит в хлорит, талек), большинство элементов, за исключением Al, Fe, Si, Mg, извлекаются из базальтов. Рост температуры и как следствие интенсивности взаимодействия между морской водой и базальтами приводит к образованию второй минеральной ассоциации. В данном случае образуются: хлорит+актинолит+эпидот±кварц+сульфиды, а также альбит при П/В более 0,06. Растворы становятся восстановительными из-за существенных количеств  $H_2S$  и  $H_2$ .

При использовании в качестве вмещающих пород базальтов, габброидов и гипербазитов минеральные ассоциации были получены иные. [35] По фация 1 развита до температур 200 °C, состоит из гейландита, хлорита, каолинита, мусковита, тремолита и эпидота, что соответствует цеолитовой фации или гейландит-стильбитовой субфации цеолитовой фации. Переходная зона к зеленосланцевой фации была установлена в районе 200 °C, в которой гейландит был замещен альбитом. Фаза 3 выделена в диапазоне 200-350 °C – эпидот актинолитовая субфация зеленосланцевой фации, представлена тремолитом, альбитом, эпидотом, цоизитом, хлоритом и каолинитом. Была выделена также фаза 4 в диапазоне 350-400 °C, а который к фазе 3 добавляются олигоклаз и магнетит. Различия в результатах термодинамического моделирования могут быть объяснены более высокими значениями В/П в работе [19].

Образование тех или иных минеральных ассоциаций приводит к изменению химического состава растворов. На нисходящей ветви системы миграция многих компонентов зависит, в первую очередь, от растворимости той твердой фазы, в которые они входят. К таким компонентам относятся

Mg, Fe, Al, Si, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>. Некоторые компоненты, такие как Na, K извлекаются из базальтов и накапливаются в растворах.

На миграцию меди в гидротермальной системе оказывает существенное влияние окислительно-восстановительный барьер, существующий на границе между двумя минеральными ассоциациями. В пределах минеральной ассоциации I медь наиболее подвижна, она преимущественно выносится из породы. Появление H<sub>2</sub>S в зоне II минеральной ассоциации делает медь не миграционно способной. Главная форма переноса – CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. [19]

Поведение цинка аналогично поведению меди. В пределах I минеральной ассоциации цинк переходит в раствор, а в зоне II – малоподвижен, где Zn осаждается в виде сфалерита. Главные формы переноса цинка – ZnCl<sup>+</sup>, ZnCl<sub>2</sub><sup>0</sup>, а также ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> при более высоких температурах. [19]

Миграционная способность железа в целом низкая, повышающаяся с увеличением температуры (более 350°C), где усиливаются процессы комплексообразования. На нисходящей ветви преобладает Fe<sup>II</sup> в виде Fe<sup>2+</sup>, FeOHCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, FeOHCl<sup>0</sup>. [19]

В действительности же параметр П/В гидротермальной системы постепенно снижается в связи с разрастанием метасоматизированной зоны – доля участия «свежих» базальтов со временем уменьшается. В результате область ассоциации I постепенно увеличивается, граница между I и II зоной со временем опускается в глубь системы – в системе становится все больше окислителей (O<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), а количество восстановителей уменьшается (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>). [19]

Поведение рудных элементов с учетом эволюции системы различно, зависящие от наличия насыщения гидротермальных растворов по отношению к сульфидам. При отсутствии насыщения концентрация рудных элементов снижается с каждой волной растворов. В противном случае концентрация рудных элементов будет напрямую зависеть от произведения

растворимости сульфидной фазы. При учете постепенного снижения концентрации  $H_2S$ , концентрация рудных компонентов растет. [19]

#### **2.4.2 Восходящая ветвь гидротермальной системы**

В работах [16, 19] рассматривалось 3 сценария миграции растворов по восходящей ветви:

1) Быстрое охлаждение гидротермальных растворов, которое соответствует сценарию интенсивной разгрузки растворов в придонные воды;

2) Медленное охлаждение, соответствующее подъему гидротермальных растворов по трещиноватой зоне с одновременным отложением жильного выполнения;

3) Подповерхностное смешение растворов с морской водой.

Отмечается, что ни в одном из вариантов моделирования не удастся получить обогащенные цветными металлами сульфиды. [19]

Моделирование рудоотложения на восходящей ветви с учетом сценария быстрого охлаждения показало 2 типа минеральных ассоциаций, образование которых отличается главным образом температурой системы – 300 и 350 °С. Первая ассоциация представлена кварцем+цеолитом+пиритом, тогда как вторая пирротином+железистый хлоритом+магнетитом. Вторичные минералы характерны для каждой фации: альбит+дафнит+эпидот и др. [16] В данной модели химические реакции между компонентами смеси не успевают протекать. Растворы проходят только одну ступень «закалки», при которой они сразу переходят на низкотемпературную ступень. Сценарий быстрого охлаждения наиболее соответствует излиянию высокотемпературным рудообразующих растворов в придонную толщу океана. [19]

Модель медленного охлаждения соответствует продвижению растворов через ступенчатые проточные реакторы с постепенно понижающимися температурой и давлением, на каждом из которых достигается локальное равновесие. В отличие от модели быстрого охлаждения при медленном охлаждении происходит фракционирование

рудных элементов за счет их выпадения на разных реакторах. Отмечается, что последовательность отложения рудных компонентов сохраняется даже при разных исходных данных моделирования –  $\text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Pb}$ . Модель медленного охлаждения наиболее применима к гидротермальным системам с низкими температурами разгрузки растворов. [19]

При использовании модели со смешением морской воды с морской водой были получены следующая последовательность отлагающихся минералов: тремолит ( $350^\circ\text{C}$ ), тальк ( $350\text{-}270^\circ\text{C}$ ), пирит ( $350\text{-}300^\circ\text{C}$ ), серпентин ( $270\text{-}250^\circ\text{C}$ ) – магнезит ( $250\text{-}240^\circ\text{C}$ ) – ангидрит ( $230\text{-}175^\circ\text{C}$ ), а также в небольших количествах борнит и халькопирит ( $340\text{-}280^\circ\text{C}$ ), сфалерит ( $270\text{-}230^\circ\text{C}$ ), галенит ( $250^\circ\text{C}$ ). [19]

Авторами было отмечено, что скорость смешения растворов выше, чем скорость восстановления сульфатов, которое протекает до  $210^\circ\text{C}$ . Моделирование со смешением с использованием вместо серы двух квазиэлементов ( $\text{S}^{\text{II}}$ ,  $\text{S}^{\text{IV}}$ ) дали более реалистичные результаты, наиболее соответствующие «белым» курильщикам. Образование всех магнезиальных силикатов, за исключением талька, подавлено, а осаждение всех сульфидов смещено в более низкотемпературную зону.

Разгрузка гидротермальных растворов в придонные воды была также выполнена в работе [81]. Авторами данного исследования расчеты были выполнены по типу «степени протекания реакции» Г. Хелгессона – к 1 кг гидротермального раствора постепенно добавляется порция морской воды. Гричуком Д.В. [19], отмечается, что недостатком проведенного моделирования является участие ранее образованной твердой фазы в процессах смешения.

Понижение температуры и давления во время миграции рудообразующих растворов по восходящей ветви гидротермальной системы может привести к процессу фазовой сепарации, который сопровождается выделением из раствора высокоминерализованного флюида. В работе [13] отмечается, что выделение флюида имеет место быть только на глубинах

более 3 км, тогда как в менее глубоководных системах фазовая сепарация выражается в виде кипения растворов. Так, в частности во время визуальных наблюдений при помощи подводного обитаемого аппарата “МИР” за разгружающимися гидротермальными растворами на гидротермальном поле Логачев, были обнаружено истечение “тяжелых” высокоминерализованных рассолов [5, 42]. В отличие от классического типа разгрузки растворов в виде поднимающихся на большую высоту струй, тяжелые растворы в связи с более высокой плотностью, а также соленостью (36 ‰ при фоновых значениях 35.04 ‰) «стелются» по океаническому дну [42]. Помимо образования рассолов влияние фазовой сепарации выражается в виде формирования газовых плюмов – выделение свободных газов в процессе разгрузки в виде крупных пузырей. Во время прямых наблюдений разгружающихся гидротермальных растворов на гидротермальных полях Ашадзе, Логачев-2 были зафиксированы два типа разгружающихся растворов, резко отличающихся в первую очередь по плотности. [48]

Фазовая сепарация в недрах гидротермальной системы приводит к формированию замкнутых стационарных ячеек, содержащие высокоминерализованные рассолы. Термодинамическое моделирование с учетом данных процессов было выполнено Дж. Бишоффом и Р. Розенбауэром [66]. Была разработана модель двухслойной конвекции флюидов, при которой в нижней части системы в результате повышенной плотности циркулируют рассолы, а в верхней – растворы, близкие по составу к флюидам, разгружающимся на морском дне.

Д.В. Гричуком [19] отмечается, что влияние фазовой сепарации на рудоотложение неоднозначно. Это связано с поведением  $H_2S$ , который может способствовать либо растворению сульфидов, либо в качестве осадителя, что напрямую влияет на миграционную способность рудных компонентов. Результаты моделирования кипения морской воды в контакте с базальтами при Т-Р условиях близкими к оным в гидротермальных системах океана, опубликованные в работе [67], показали, что при повышении содержания

хлорид-иона в растворе и при переходе  $H_2S$  в паровую фазы концентрация рудных компонентов возрастает: Fe - вдвое, Mn – втрое, тогда как концентрация Zn, Cu возрастает примерно на 2 порядка. [19] С другой стороны исследование придонных вод в пределах гидротермального источника Ирина-2 при помощи подводного обитаемого аппарата «Мир» показало, что гидротермальные ореолы рассеяния характеризуются более распресненным составом нежели морская вода. Это связано с пониженной концентрацией основных компонентов растворов – натрий и хлорид-ион. [11, 12]

### **2.4.3 Область формирования рудных построек**

Область формирования рудных залежей является продолжением восходящей ветви. На данном участке гидротермальной системы рудоносные растворы претерпевают резкие изменения химического состава, связанные в первую очередь с активным рудоотложением. Характер рудообразования рудных построек принципиально отличается от образования МО и индивидуальных «курильщиков». В работах [18, 19] моделирование происходит по типу долгоживущей гидротермальной. Рост рудных построек по результатам термодинамического моделирования происходит в несколько стадий. На первом этапе рудообразование происходит за счет смешения гидротермальных растворов и морской воды, вследствие чего образуется «эмбриональная» постройка, состоящая в основном из ангидрита и пирита. Дальнейшая фильтрация растворов через постройки приводит к замещению ангидрита на кремнеземно-пиритовое вещество, а также к образованию сфалерита при температурах 200-300°C. Последующее после полного вымывания ангидрита из построек ( $T < 150^\circ C$ ) отложение кремнеземно-пиритового вещества сопровождается смещением температуры отложения сфалерита на 150-200°C. Как уже отмечалось выше, по мере увеличения времени жизни гидротермальной системы рудные растворы претерпевают некоторые изменения химического состава, в частности уменьшение концентрации серы. Таким образом, сера также вымывается из рудного тела,

пирит в самой высокотемпературной части замещается магнетитом, также исчезает сфалерит; свинец и цинк выносятся за пределы тела. На поздних этапах развития системы начинают образовываться сульфиды меди – халькопирит, а также борнит. Проникновение морской воды в тело рудного тела приводит к образованию ангидрита, посредством привноса сульфатной серы. Также постепенно окисляются сульфиды слагающие центральную часть тела – происходит интенсивная гематитизация.

*Таким образом, процессы взаимодействия морской воды со вмещающими породами изучены довольно полно. Принятая модель рециклинговой гидротермальной системы условно была разделена на три зоны: нисходящая и восходящая ветви, а также область формирования рудной постройки. Для каждого участка характерны свои метасоматические и гидротермальные минеральные ассоциации, состав которых зависит от ряда факторов, в первую очередь от температуры и от отношения вода/порода.*

## **2.5 Формирование гидротермальных плюмов**

Разгрузка гидротермальных растворов на поверхность океанического дна приводит к образованию гидротермальных ореолов рассеяния – гидротермальных плюмов, которые обладают рядом специфичных свойств по сравнению с вмещающими морскими водами: аномальной температурой, колебаниями плотности, Eh, pH, концентрацией растворенных компонентов, мутностью и количеством взвешенных компонентов [48].

Благодаря своим гидрофизическим и гидрохимическим особенностям, плюмы являются главным индикатором гидротермальной активности на дне Мирового океана.

Гидротермальные ореолы рассеяния содержат в себе несколько геохимических барьеров, которые влияют на их структуру. В первую очередь, это Т-Р-барьер вместе с окислительно-восстановительный, щелочно-кислотным и химическим барьерами. На границе даны барьеров происходит процессы как концентрации, так и рассеяния. [48]

Последующее смешение гидротермальных растворов с холодными морскими водами вызывает заметное увеличение температуры последних и, соответственно, снижение плотности смеси. Нагретые воды, поднимаясь вверх, захватывают новые порции морской воды, расширяя область распространения плюма. Подъем происходит до момента равенства плотностей раствора и окружающих вод. После этого вертикальное перемещение плюма сменяется горизонтальным (латеральным) (рисунок 11). Таким образом, в теле гидротермальных плюмов выделяется 2 области [48]:

- 1) Неустойчивые области восходящего плюма, где происходит активное образование и осаждение сульфидов и оксидов железа;
- 2) Более стабильная область латерального плюма.

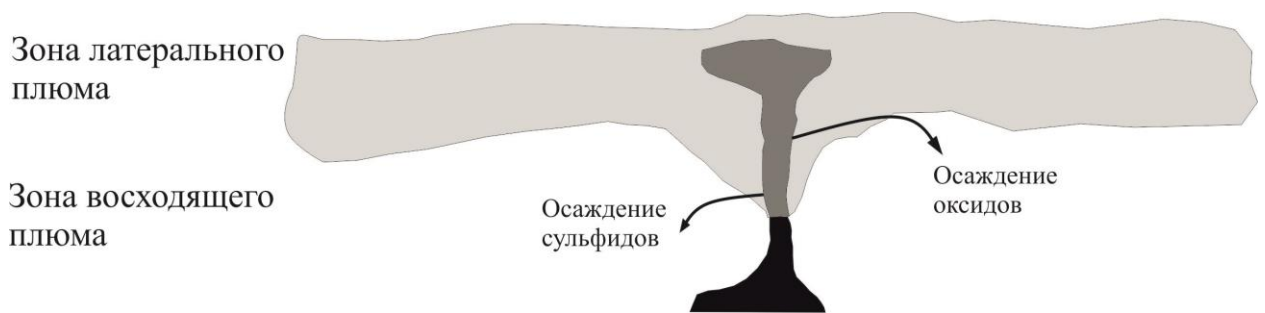


Рисунок 11 - Схема гидротермального ореола рассеяния

Главный фактор, определяющий плотность смеси гидротермального раствора и морской воды – температура и солёность. Достижение гравитационного равновесия смеси и вмещающих вод во многом определяется характером стратификации последних. Придонные воды САХ характеризуются уменьшением температуры и солёности с глубиной. В связи с этим после разгрузки растворов в поток вовлекаются опресненные воды, и равновесие наступает при более высокой температуре и солёности.

Принятая двухсоставная модель плюма может быть нарушена в результате образования области кипения и фазовой сепарации водной и паровой фаз гидротермального раствора в восходящей ветви системы под влиянием высоких температур. Из-за чего гидротермальные растворы

характеризуются быстро меняющимися температурой и соленостью, а также наличием в зонах разгрузки источников с разной минерализацией. Также двухсоставная модель плюма нарушается в случае мелководных гидротермальных полей, где верхней границей является поверхность моря (Матиупи-Харбо, залив Плени, бухта Кратерная); при экранировании зоны разгрузки рассолами (впадина Атлантис-II, Красное море) [48]; при действии морских течений и конвективной циркуляцией вод в теле плюма. Это приводит к образованию многослойного гидротермального плюма с несколькими горизонтами латерального рассеяния, что обуславливает сложность фиксации гидротермальных плюмов, даже при использовании ряда параметров в качестве поисковых индикаторов.

## **2.6 Гидротермальные ореолы рассеяния в пределах узла Логачев.**

Открытие и первоначальное изучение гидротермального поля Логачев было результатом нескольких российских экспедиций.

В рейсах НИС «Геолог Ферсман» в 1991-1993 гг. был исследован участок САХ в пределах  $12^{\circ}40'$  и  $15^{\circ}20'$  с.ш. Южнее  $15^{\circ}20'$  с.ш. в районе восточного края рифтовой долины были определены аномалии коэффициента ослабления света, температуры и растворенного Mn, а также увеличение активности гетеротрофных Fe-Mn-бактерий на нескольких горизонтах природных вод наряду с высокими концентрациями метана в природных водах и осадках (Судариков С.М., Румянцев А.Б., Ткаченко Г.Г., Левшунова С.П., Зеленский Г.И.). Подробнее гидрофизические и гидрохимические методы поисков рассмотрены в главе 6.

Ранее зарубежные исследователи (Klinkhammer G., Rona P.A., Greaves M., Elderfield H., Bougault H. Charlou J.-L.) уже связывали аномалии метана и марганца с выходящими ультрамафитовыми породами.

В 7-м рейсе НИС «Профессор Логачев» проводились геофизические и гидрогеохимические исследования между 12<sup>0</sup>40' и 14<sup>0</sup>48' с.ш. с помощью буксируемого комплекса «Рифт», разработанного в НПО «Севморгеология». Буксировка комплекса «Рифт» производилась на расстоянии 15 и 35 м от дна, а также на расстоянии 250 и 500 м между профилями. В результате которых была обнаружена аномалия естественного электрического поля, окислительно-восстановительного потенциала и сульфидной серы в придонной воде на 14<sup>0</sup>45' с.ш. В последующих экспедициях DIVERSExpedition и Serpentine было установлено, что максимумы данных аномалий сосредоточены между гидротермальными источниками Ирина-2 и Квест [48].

В 1995 г. в 35-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» были выполнены два погружения ОПА «Мир» на поле Логачев, зондирование водной толщи гидрофизическим комплексом «Розет» и опробование донных осадков грунтовой трубкой.

В 1998 г. в 41-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш» были выполнены 4 погружения на ОПА «Мир», а также опробование дна грунтовой трубкой и зондирование гидротермального плюма комплексом «Розет». Было зафиксировано 2 максимума мутности в области латерального плюма. Верхний имел толщину 20-70 м и располагался на высоте 240-300 м от поверхности дна. Нижний был прижат ко дну. Разведочный профиль имел длину 1,83 км располагался над гидротермальным полем. Восточнее поля на глубине около 2800 м было зафиксирован слой повышенной мутности, в то время как с запада и непосредственно над полем слой повышенной мутности был прижат ко дну, имея верхнюю границу на глубинах 2810-2920 м.

STD-зондирование в рейсе НИС АТЛАНТИС по данным [45] показало сложную структуру придонных вод. Были выявлено 3 горизонта рассеяния гидротермального вещества (рисунок 12). Непосредственно в центре гидротермального поля над двумя главными зонами разгрузки были зафиксированы два горизонта рассеяния: на глубине 2550 м (359-400 м над

дном), где наблюдались отрицательные аномалии температуры, солености и уменьшение оптической прозрачности; и на глубине 2750 м (200-250 м), где уменьшение прозрачности было выражено не так сильно, а аномалии температуры и солености были положительными. В придонном слое в интервале 70-150 м от дна наблюдаются положительные термохалинные аномалии. Максимум понижения прозрачности был зафиксирован на высоте около 40 м.

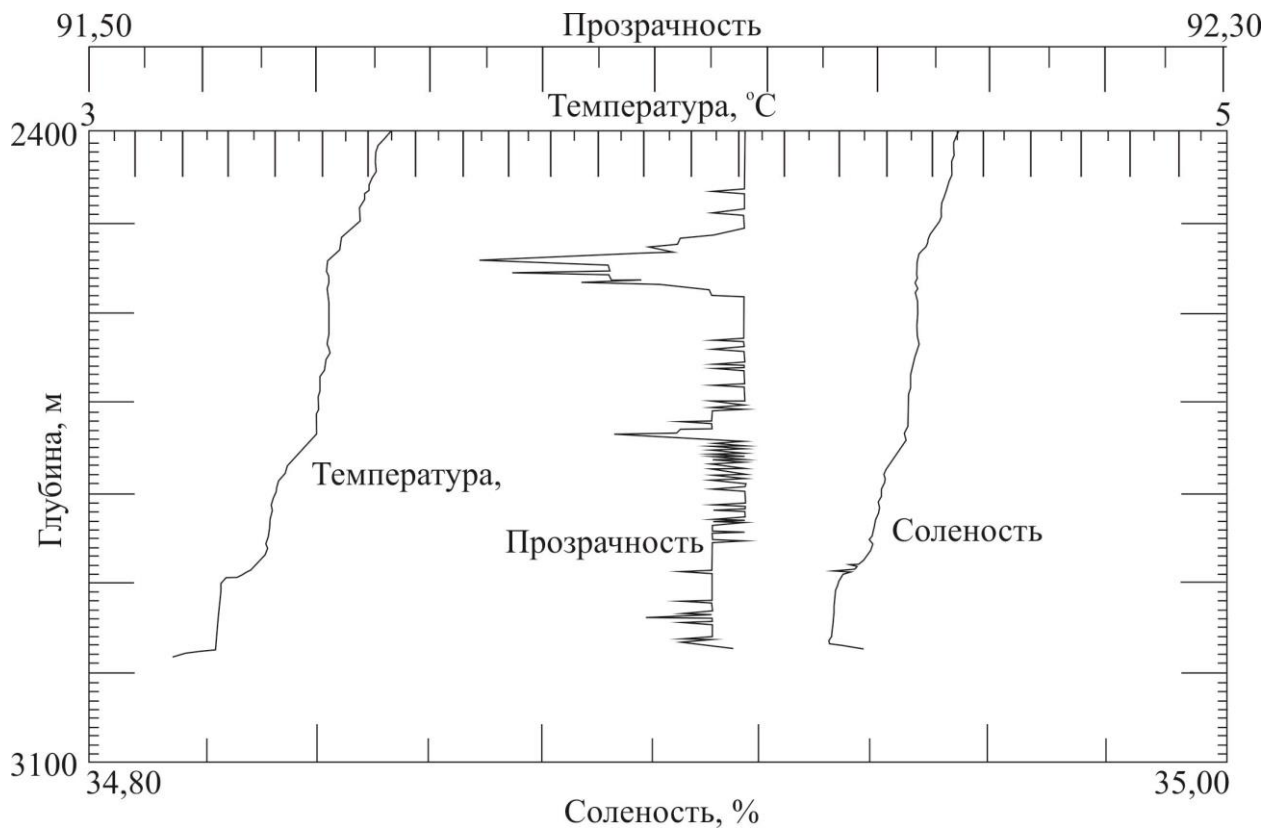


Рисунок 12 - Результаты STD-зондирования водной толщи на гидротермальном поле Логачев

Неравномерная структура придонных вод, отражающаяся на формировании гидрофизических и гидрохимических аномалий, связана с процессами фазовой сепарации, придонными течениями, а там же тем, что в образовании гидротермальных ореолов рассеяния участвует множество как высокотемпературных, так и низкотемпературных источников. Гидротермальный плюм – динамическая структура – высота горизонтов

рассеяния меняется во времени вслед за термобарохимическими параметрами. [48]

### **Выводы**

1) Разгружающиеся гидротермальные растворы обладают на фоне вмещающих морских вод аномальными свойствами, главные из которых, это: повышенные температура, мутность, концентрации растворенных и взвешенных частиц и др. Наибольший интерес данных гидротерм обусловлен повышенным содержанием рудных компонентов – железо, марганец, цинк, медь.

2) При моделировании процессов формирования гидротермальных растворов модель рециклинговой гидротермальной системы условно была разделена на три зоны: нисходящая и восходящая ветви, а также область формирования рудной постройки. Для каждого участка характерны свои метасоматические и гидротермальные минеральные ассоциации, состав которых зависит от ряда факторов, в первую очередь от температуры и от отношения вода/порода.

3) Разгрузка гидротермальных растворов в придонных воды Океана приводит к формированию гидротермальных ореолов рассеяния. Возникающие при этом гидрофизические и гидрохимические аномалии служат главными индикаторами современной гидротермальной активности на дне Мирового океана.

## Глава 3 Статистическое моделирование формирования состава гидротерм Океана

### 3.1 Методика статистического моделирования

Исходные материалы, использованные в процессе работ, были получены С.М. Судариковым в экспедиции ДайверсЭкспедишн (2001 г.) на НИС «Атлантис» Океанографического института Вудс-Холла (WHOI) (Массачусетс, США) в ходе гидрохимического опробования источников при погружениях на обитаемом подводном аппарате «Элвин» (рисунок 13). Опробовались источники в зонах разгрузки Ирина-2 и Квест, находящиеся на гидротермальном поле «Логачев» (14°45' с.ш.). Опробование гидротермальных плюмов проводилось в том же рейсе комплексом «Розетт» в процессе гидрофизических исследований [87]. Анализ гидрохимических проб проводился методом ИСП-спектроскопии в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского (Санкт-Петербург) (таблица 1).

Таблица 1 - Результаты анализов проб, отобранных в экспедиции ДайверсЭкспедишн (2001 г.)

	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5	Проба 6	Проба 7	Проба 8
Li мг/дм <sup>3</sup>	2,72	3,44	1,31	1,31	1,31	1,33	1,21	2,5
K мг/дм <sup>3</sup>	1310	1506	850	845	848	861	788	1290
Na мг/дм <sup>3</sup>	9470	9600	8980	8910	9050	9030	8990	9450
Ca мг/дм <sup>3</sup>	993	1204	380	380	379	385	354	926
Mg мг/дм <sup>3</sup>	475	204	1040	1030	1040	1040	982	433
Fe мг/дм <sup>3</sup>	94,4	125	40,1	3,77	3,04	19,9	3,65	88,2
Mn мг/дм <sup>3</sup>	13,1	17,09	2,04	1,97	1,95	2,2	1,85	12,3
Cu мг/дм <sup>3</sup>	1,135	1,67	0,37	0,22	0,024	0,27	0,076	1,227
Zn мг/дм <sup>3</sup>	1,74	2,55	0,12	0,095	0,086	0,16	0,083	1,64
Co мг/дм <sup>3</sup>	0,025	0,034	0,008	0,0056	0,005	0,011	0,015	0,027
Mo мг/дм <sup>3</sup>	0,078	0,069	0,057	0,052	0,05	0,049	0,056	0,085
Si мг/дм <sup>3</sup>	139	192	43,3	41,8	41,4	41,8	39,5	151
S мг/дм <sup>3</sup>	367	151	772	765	761	766	712	315
Ba мг/дм <sup>3</sup>	2,6	3,7	0,55	0,46	0,57	0,58	0,6	2,5
Cl мг/кг	25500	27200	17500	17140	19930	17970	18170	23170

Кроме того, использованы данные, полученные С.М. Судариковым и Ж.Л. Шарлю в русско-французской экспедиции СЕРПЕНТИН (2007 г.) на НИС «Пуркуа Па?» (IFREMER) при опробовании источника Ирина-2 с помощью буксируемого многофункционального аппарата (ROV VICTOR 6000) [76].

Также, в данной работе для построения статистических моделей были проанализированы данные, находящиеся в открытом доступе в виде баз химических анализов проб, а также изотопного составов гидротермальных растворов как в пределах ВТП, так и САХ [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]. Максимальное количество данных для построения моделей составило около 500 анализов.

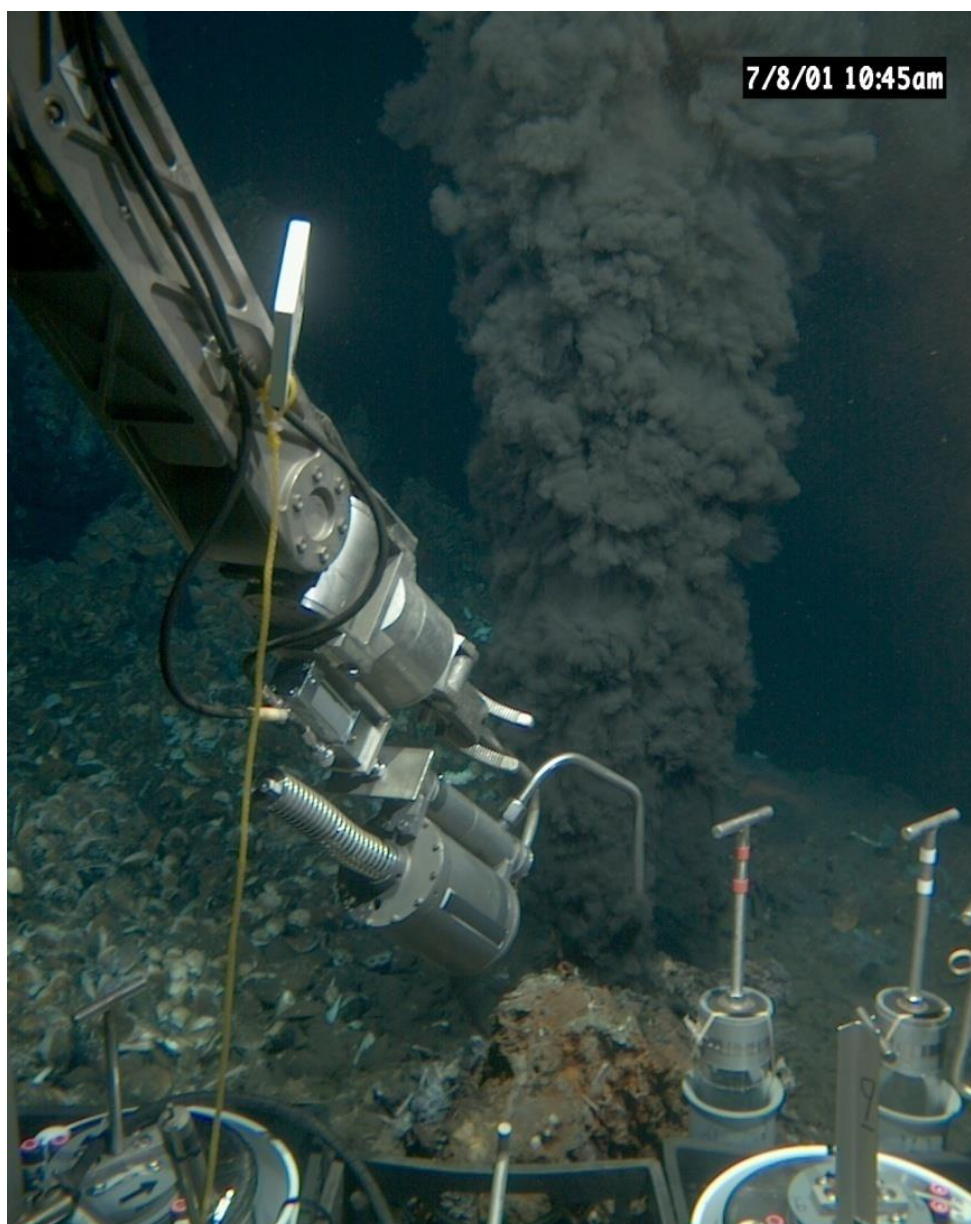


Рисунок 13 - Отбор проб гидротермального раствора из источника Ирина-2 на поле Логачев в рейсе DiversExpedition

Концентрации химических компонентов выступают как случайные величины, что позволяет использовать методы математической статистики в виде корреляционного и регрессионного анализа для характеристики их взаимосвязи между собой, а также от параметров системы, в первую очередь интенсивных – температуры.

Подобные анализы – двумерные, требующие выполнения ряда определенных гипотез [44]: а) значения выборок  $x_1, x_2, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots, y_n$  коими являются концентрации химических компонентов, носят случайный характер; б) исходя из первой гипотезы следует, что взаимосвязь между значениями в пределах 1 выборки не существует, тогда как она может существовать между свойствами  $x$  и  $y$ ; в) выборки должны быть однородными.

Выполнение последней гипотезы необязательно, так как наличие двух однородных выборок в одной будет отражено на графиках результатов моделирования. В связи с этим представляется корректным использование при статистическом моделировании приведенных исходных данных, полученных на разных участках СОХ.

Статистическое моделирование в данной работе сводится к нахождению коэффициентов корреляции между выборками и построению графиков регрессий. При этом, регрессии концентраций компонентов гидротермальных растворов по магнию можно считать моделями смешения гидротерм с морской водой в зонах разгрузки.

Коэффициент корреляции характеризует тесноту связи между выборками. Его величина заключена в интервале между +1 и -1. Связь отсутствует при значении 0, при  $r = 1$  связь функциональная положительная, в то время как  $r = -1$  связь функциональная отрицательная. Парный анализ группы компонентов позволяет составить матрицу корреляции для сопоставления их значений, выявить наиболее тесные связи между компонентами в растворе.

Нахождение формы зависимости возможно при использовании регрессионного анализа. Определение тренда зависимости выполняется с помощью метода наименьших квадратов, использующего принцип минимизации суммы квадратов отклонений функции от исходных переменных.

### **3.2 Результаты статистического моделирования**

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 (рисунок 14). Среди высокотемпературных растворов ( $>200^{\circ}\text{C}$ ) встречаются как заметно распресненные (в 2 – 3 раза) до слабых рассолов, значительно превышающих соленость морской воды. Эти наблюдения отражаются на характере регрессии  $[\text{Cl}]/T^{\circ}\text{C}$  при незначительном положительном тренде, что свидетельствует о неоднозначном влиянии температуры гидротермальных растворов на изменение их хлорности. 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. [48]

Анализ регрессионной модели, связывающей концентрации хлорид-иона и кислотность гидротермальных растворов Океана показывает, что эти параметры характеризуются отрицательной зависимостью (рисунок 15). Наиболее высокие концентрации хлорид-иона значительно превышающие нормальные для морской воды, наблюдаются в кислых растворах с  $\text{pH}=2,3-6,0$ . 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  $\text{pH}$  в рамках этой модели связывается с

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

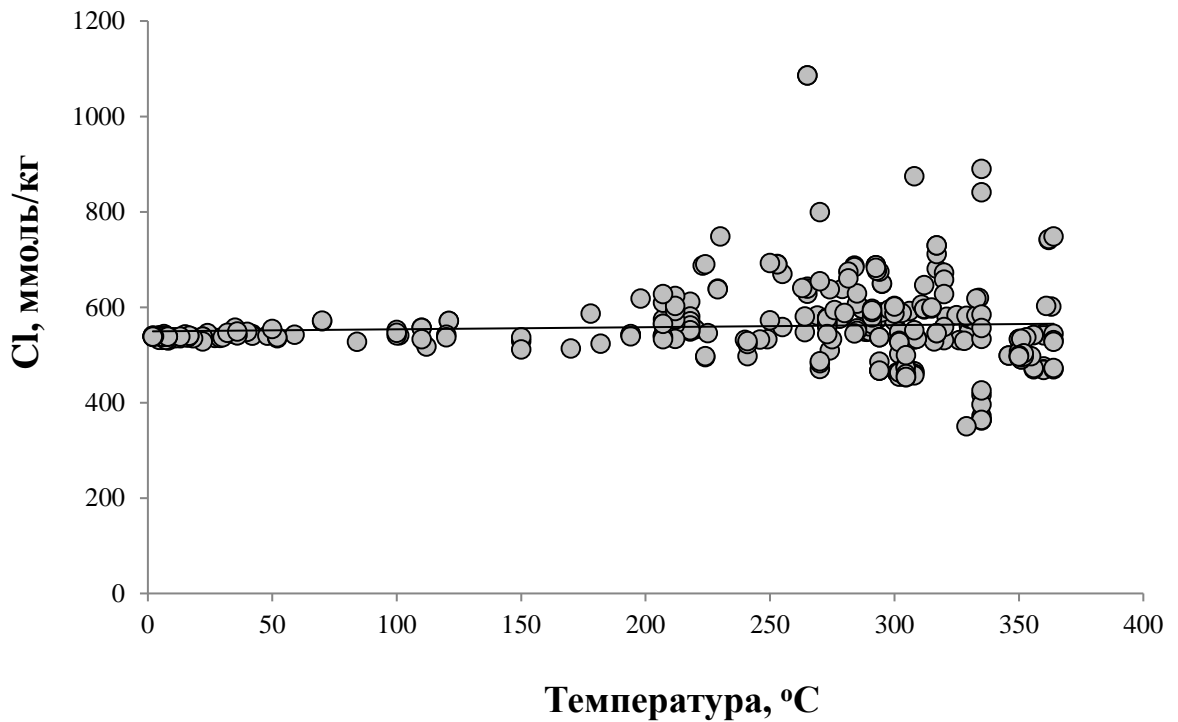


Рисунок 14 - Зависимость концентрации хлорид-иона от температуры по данным опробования гидротермальных растворов Океана (без пересчета на КГР) [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

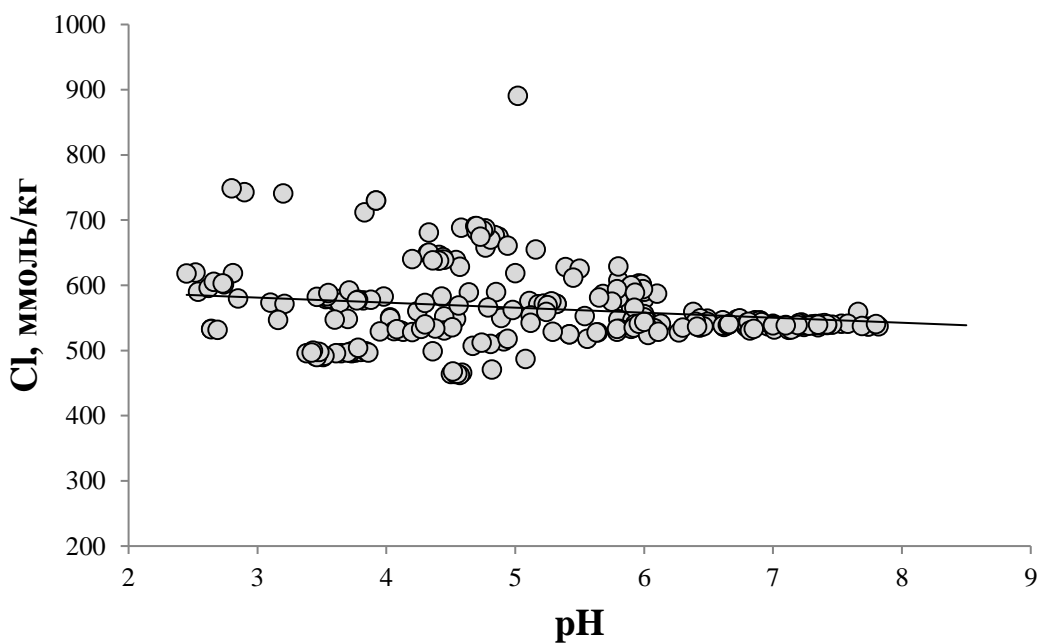


Рисунок 15 - Зависимость  $[\text{Cl}^-]/\text{pH}$  в гидротермальных растворах Океана [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

На рисунке № 16 Результаты анализов разделены на две группы – первая характеризуется повышенным содержанием хлора, вторая с пониженным. В данном случае, для данного массива данных оценить минерализацию растворов возможно только по их хлорности. Таким образом, тенденция формирования растворов как с повышенной минерализацией, так и распресненных, в условиях высоких температур для КГР проявляется более ярко.

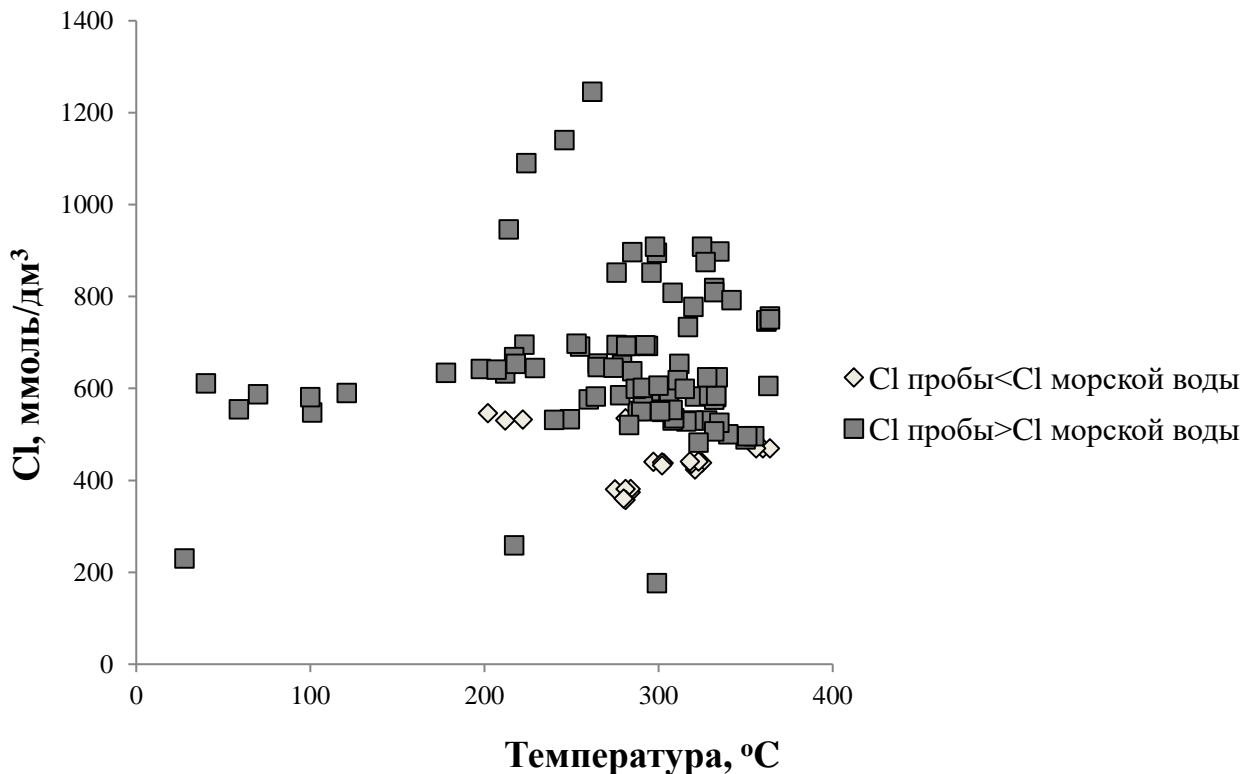


Рисунок 16 - Зависимость концентрации хлорид-иона от температуры по пересчитанным на КГР данным опробования гидротермальных растворов Океана САХ [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

Результаты химических анализов проб, отобранных в экспедиции ДайверсЭкспедишн (2001 г.) на гидротермальном поле Логачев (таблица 1), позволяют определить минерализацию растворов расчетным методом. Таким образом, установлено, что среди них присутствуют пробы, как с повышенной, так и с пониженной минерализацией относительно морской воды. Проба №2 имеет минерализацию выше, чем в морской воде – 40,2 г/л, в

то время как проба №4 имеет наиболее распресненный состав – 29,1 г/л. Также, при анализе взаимосвязи минерализации с микро- и макрокомпонентами, было отмечено повышенное содержание всех компонентов, приуроченных к гидротермальной составляющей в наиболее минерализованных водах. С другой стороны, концентрация серы в растворах с минерализацией уменьшается. Все это может свидетельствовать о процессах дифференциации рудоносных растворов (рисунки 17, 18), которые активно происходят при их разгрузке в пределах изучаемого гидротермального поля Логачев, что также подтверждается прямыми наблюдениями – излияние рассолов и образование мегаплюмов.

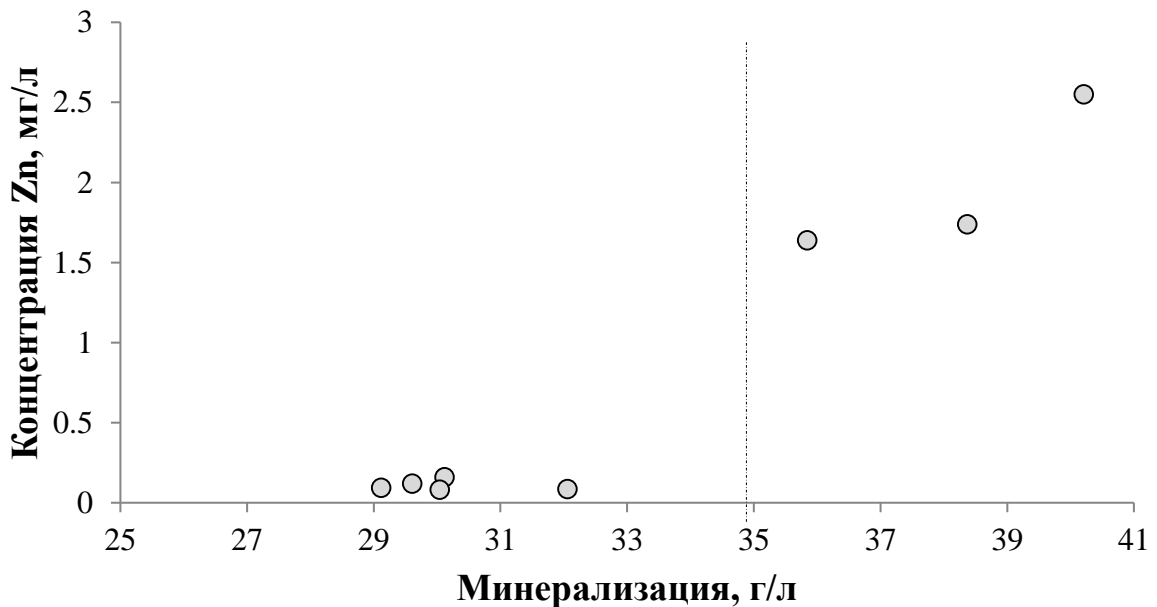


Рисунок 17 - Зависимость концентрации цинка от минерализации гидротермальных растворов [87]

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

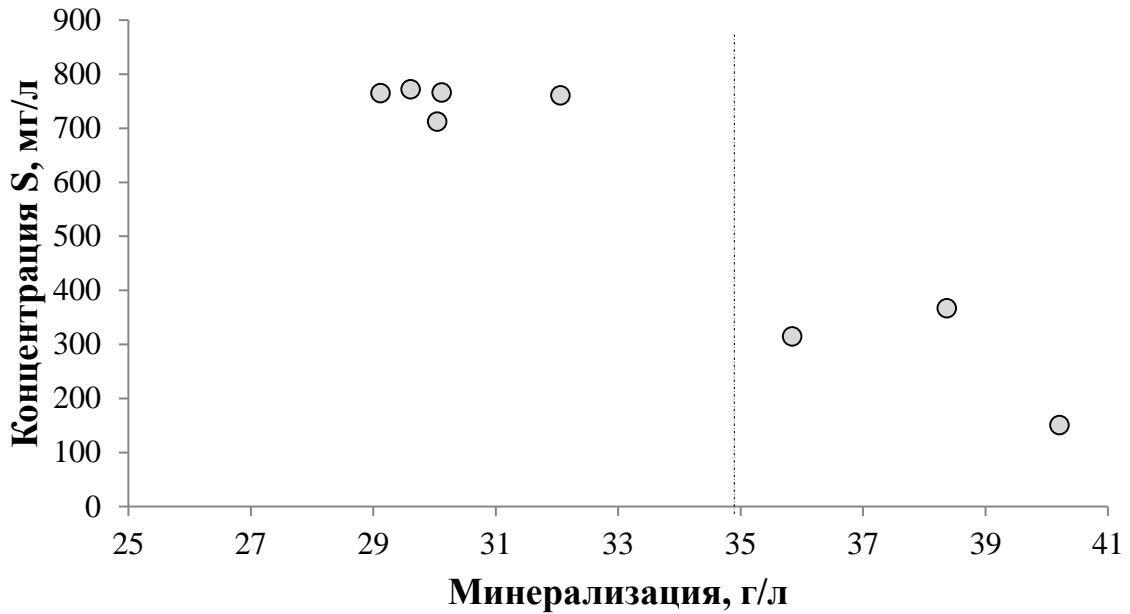


Рисунок 18 - Зависимость концентрации серы от минерализации гидротермальных растворов [87]

аномалии были зафиксированы на расстоянии 200-300 м от дна. При этом амплитуда аномалий составляет около 0,14 г/л [36]. В свою очередь, исследуемые пробы гидротермального раствора были получены непосредственно при его разгрузке, что исключает влияние антарктических вод на соленость раствора, а отклонения от средней минерализации морской воды достигает почти 6 г/л.

Современные представления о формировании океанских терм, базирующиеся на результатах многочисленных экспериментальных исследований и модельных расчетов, приводят к выводу об образовании в недрах гидротермальных систем бессульфатных и лишенных магния вод "end members" – конечных гидротермальных растворов (КГР) [82, 44, 48]. Наличие сульфат и магний иона в составе опробованных гидротерм говорит о некотором смешении их с морской водой. Для корректной характеристики химического состава рудоносных растворов, исключения влияния разбавления флюидов (без учета примеси морской воды), а также для сопоставления состава гидротермальных растворов различных участков

принято использовать регрессионные модели для расчета условного состава КГР. Подобные расчеты учитывают изменения состава растворов только связанные со смешением с морской водой, но никак не на процессы фазовой сепарации при разгрузке растворов, а также процессы рудоотложения. [44]

Концентрации компонентов в конечных растворах соответствуют нулевой концентрации Mg и определяются по графикам и уравнениям регрессий каждого из элементов по концентрациям магния ( $[\text{элемент}]/[\text{Mg}]$ ). Например, исходная точка линии тренда  $[\text{SO}_4]/[\text{Mg}]$  указывает на нулевые концентрации как сульфат-иона, так и магния в конечных гидротермальных растворах (рисунок 19). Каждая точка наблюдения на графике соответствует определенной концентрации магния, отражающей степень смешения гидротермального раствора с морской водой [45, 46, 50].

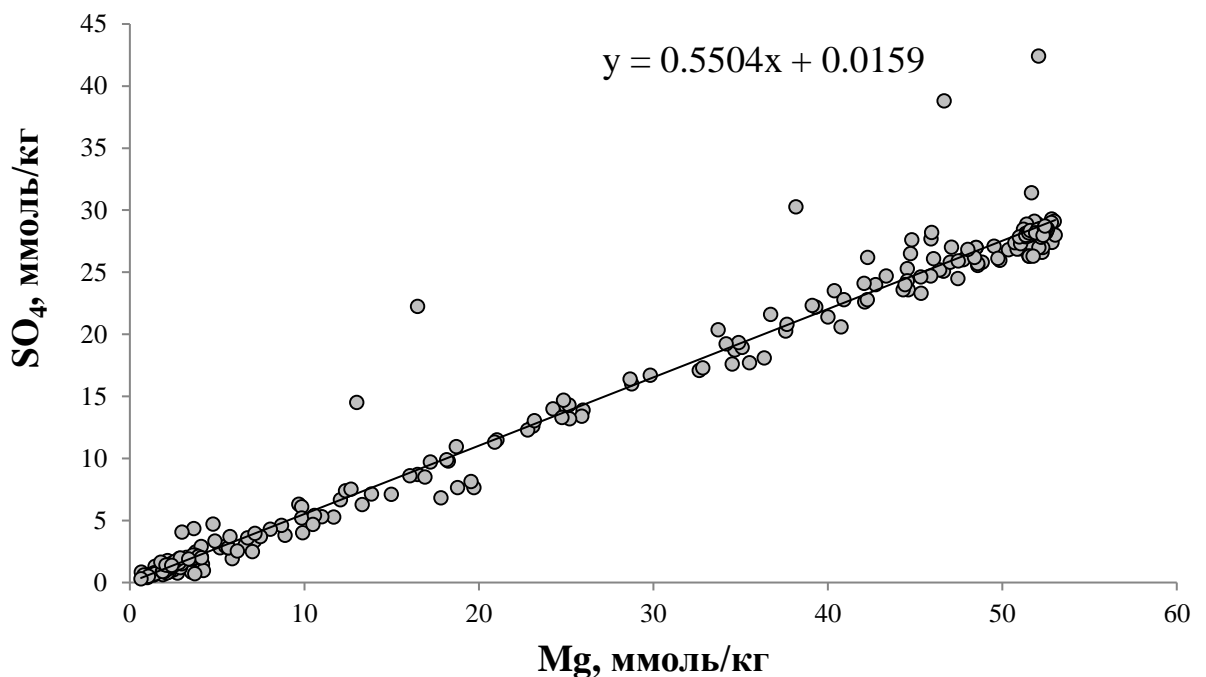


Рисунок 19 - Зависимость концентрации сульфат-иона от концентрации магний-иона по первичным результатам химических анализов проб гидротерм ВТП и САХ [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

Анализ регрессионной модели позволяет решать следующие задачи.

1) По графику  $[S]/[Mg]$  производится верификация модели на соответствие результатам физического моделирования и проверяется качество проведенного химического анализа (рисунок 19). По степени отклонения величины концентрации серы от нулевых значений можно судить о возможном наличии в системе других форм миграции серы, например в виде  $H_2S$ .

2) Определение источника поступления элемента в гидротермальный раствор.

3) Расчет концентраций КГР – обратное прогнозирование концентрации элемента по линии тренда (уравнению регрессии).

Регрессионные модели смешения являются основой для расчета концентраций элементов в конечных гидротермальных растворах, прошедших полный цикл преобразований при максимальных температурах и давлениях в недрах гидротермальной системы. Пересчитанные концентрации позволяют сравнивать составы всех КГР субмаринных горячих источников, исключая эффект разбавления растворов морской водой на путях миграции и в зонах разгрузки. Результаты анализа позволяют уточнить состав растворов изученных гидротермальных полей. Расчетные концентрации конечных гидротермальных растворов могут быть использованы также для термодинамического моделирования.

Отсутствие магния в КГР позволяет использовать результаты регрессий Элемент/Mg для выделения групп элементов по характеру отклика на гидротермальный процесс. На рисунках №№ 20-23 отображены результаты анализов, полученных в экспедиции ДайверсЭкспедишн (2001 г.). На данных графиках наблюдается тесная корреляция между изучаемыми компонентами, что позволяет получить концентрацию выбранного компонента в КГР, исключая эффект от смешения с морской водой. Линия тренда проведена до нулевых значений концентрации магния, тем самым указывая на концентрацию исследуемого компонента в КГР.

Результаты анализа общего массива данных как по гидротермам ВТП, так и САХ представлены на рисунках №№ 24, 25. В данном случае связь между компонентами менее явная, но максимальные концентрации изучаемых элементов появляются с понижением концентрации магния.

Результаты анализа и рассмотрение графиков регрессий по Mg позволяет говорить о наличии с одной стороны компонентов, концентрация которых уменьшается с увеличением доли гидротермальной составляющей, с другой - элементов, накапливающихся в растворах. В первую группу входят Mg, SO<sub>4</sub>, U. Вторая – включает H<sub>2</sub>S, Ca, SiO<sub>2</sub>, Li, Rb, Mn, Fe, Zn, и др.[44, 48]. Соотношения концентраций компонентов в гидротермальных растворах и в морской воде изменяется в довольно широких пределах: 0 – Mg, U, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 1 – Sr, Cl, Na, Br; 2 – Ca; 4 – K; 10 – As, Yb; 20 – Er, Rb, Se; 40 – Dy, Li, Gd, Nd, Sm; 100 – Cd, Si, Al; 400 – Ba, Eu, Ce; 10<sup>3</sup> – Ag, Be, Cu, Co, Zn; 10<sup>4</sup> – H<sup>+</sup>; 10<sup>5</sup> – Pb; 10<sup>6</sup> – Fe; 10<sup>7</sup> – Mn, H<sub>2</sub>S [13]

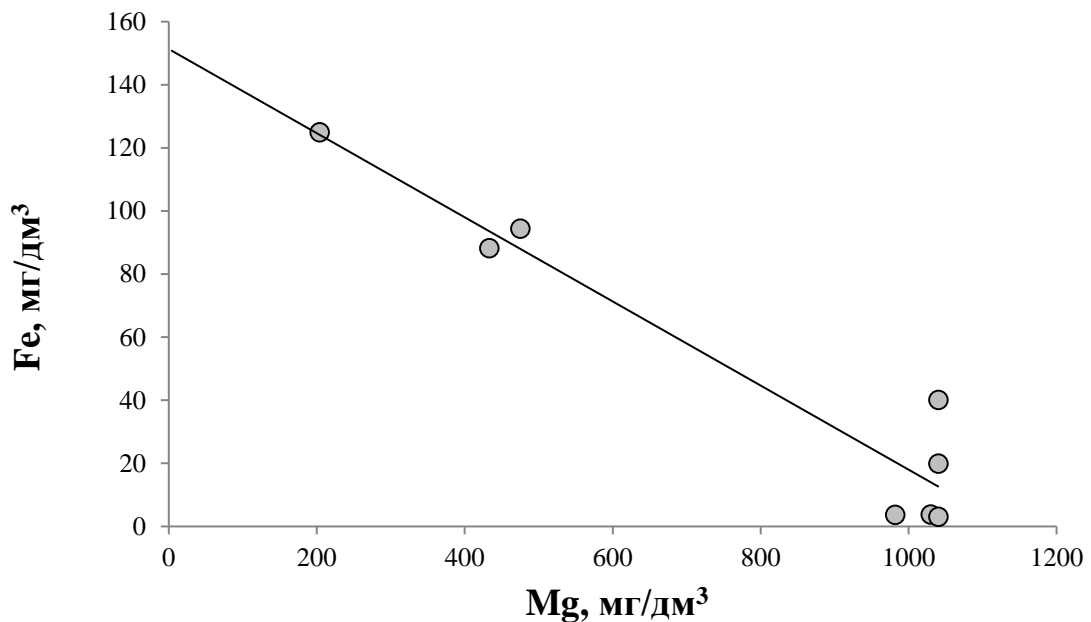


Рисунок 20 - Зависимость концентрации железа от концентрации магния по данным, полученным в экспедиции ДайверсЭкспедишн (2001 г.). [87]

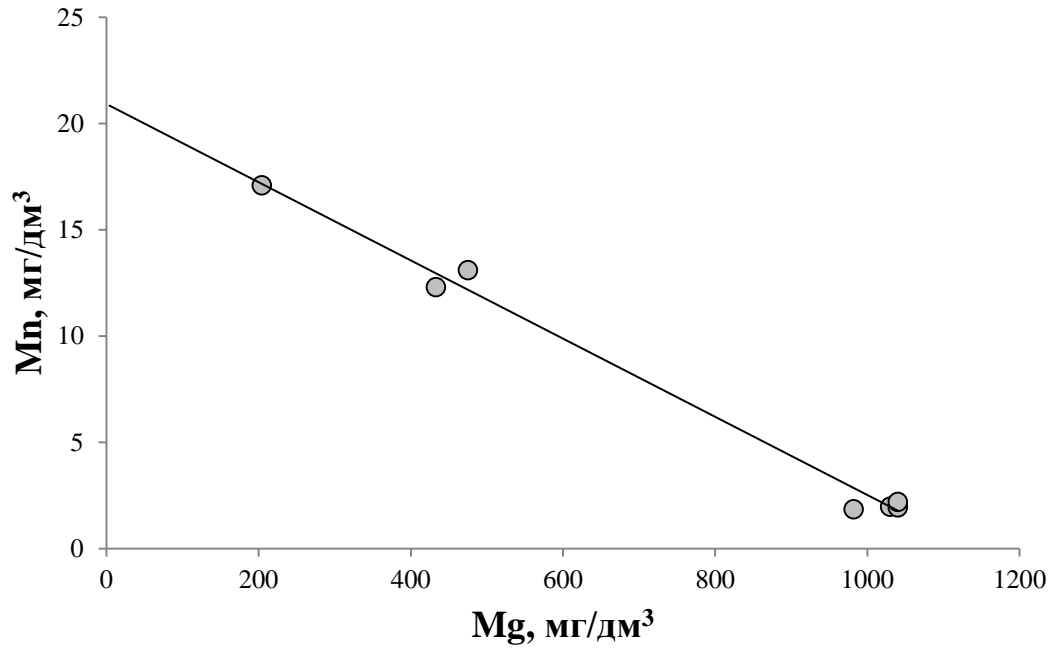


Рисунок 21 - Зависимость концентрации марганца от концентрации магния по данным, полученным в экспедиции ДайверсЭкспедишн (2001 г.) [87]

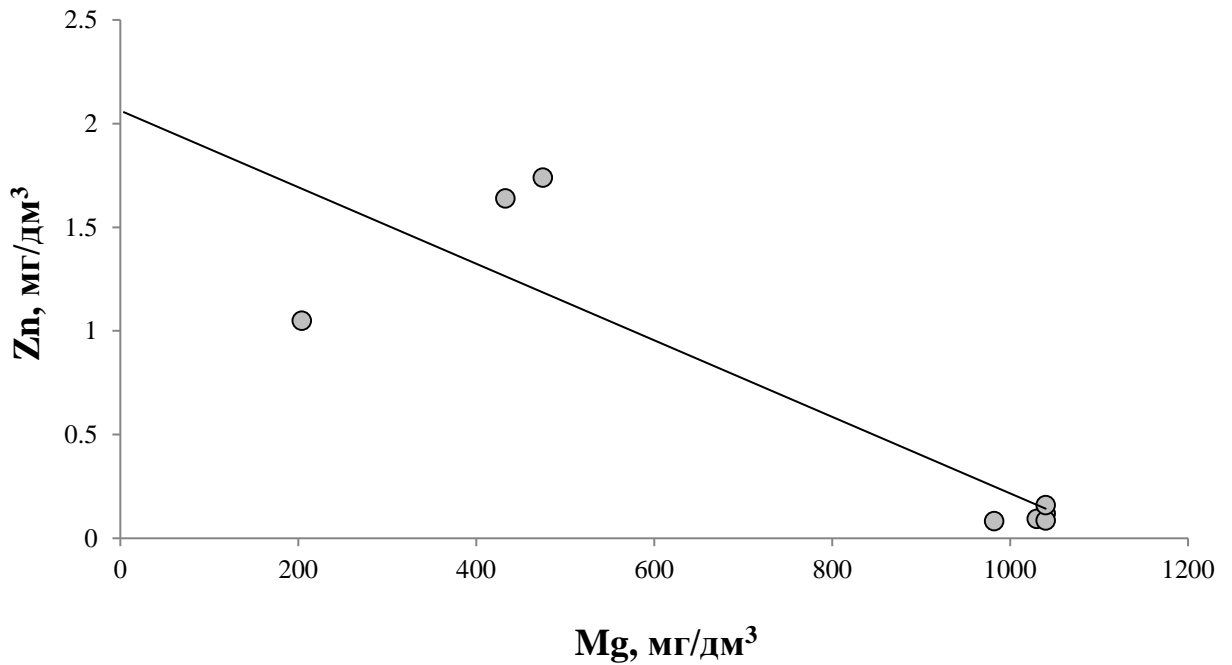


Рисунок 22 - Зависимость концентрации цинка от концентрации магния по данным, полученным в экспедиции ДайверсЭкспедишн (2001 г.) [87]

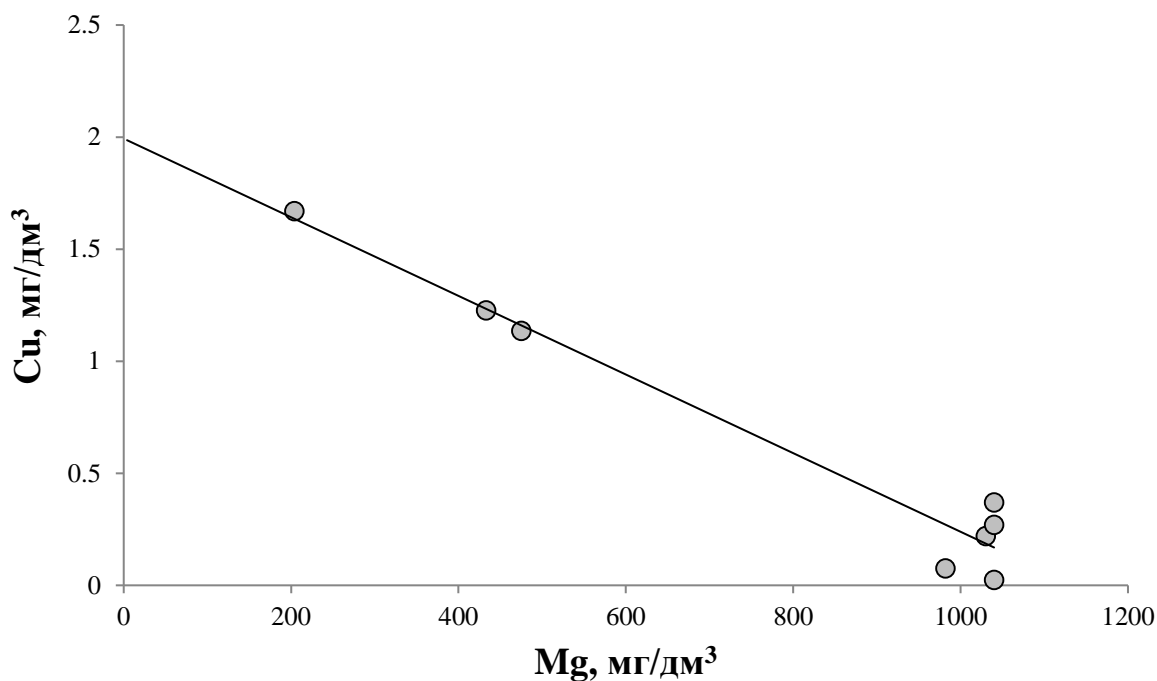


Рисунок 23 - Зависимость концентрации меди от концентрации магния по данным, полученным в экспедиции ДайверсЭкспедишн (2001 г.) [87]

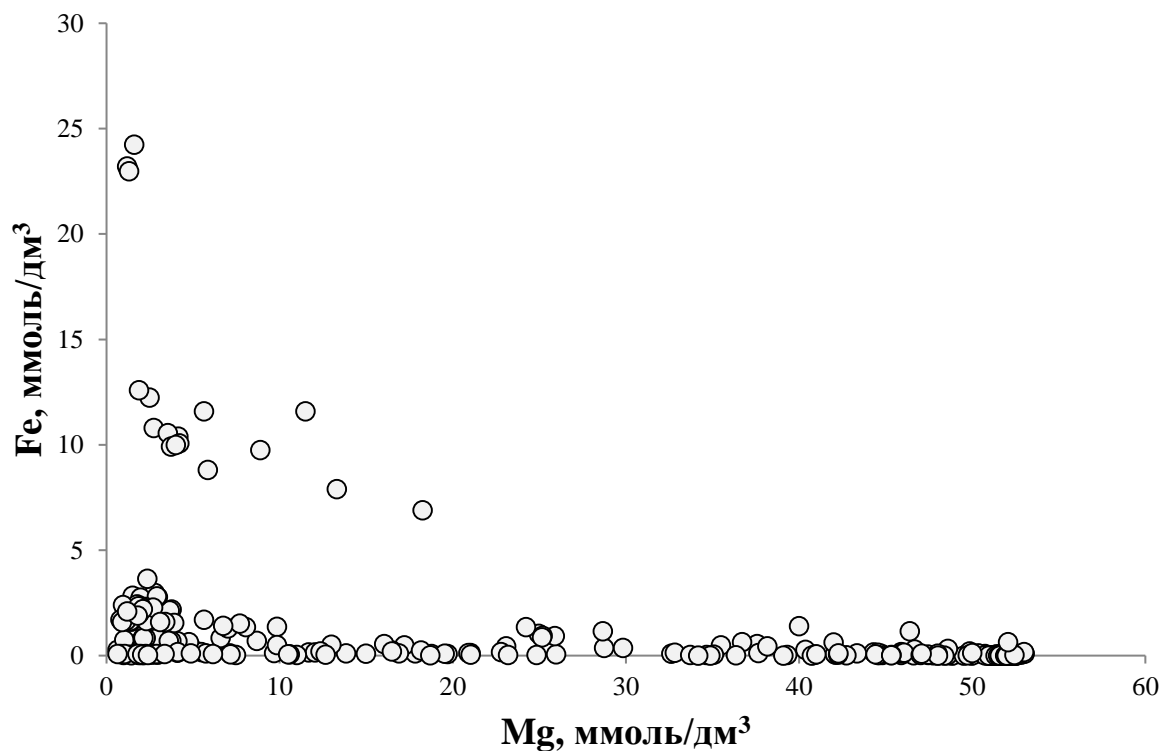


Рисунок 24 - Зависимость концентрации железа от концентрации магния по общему массиву данных [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

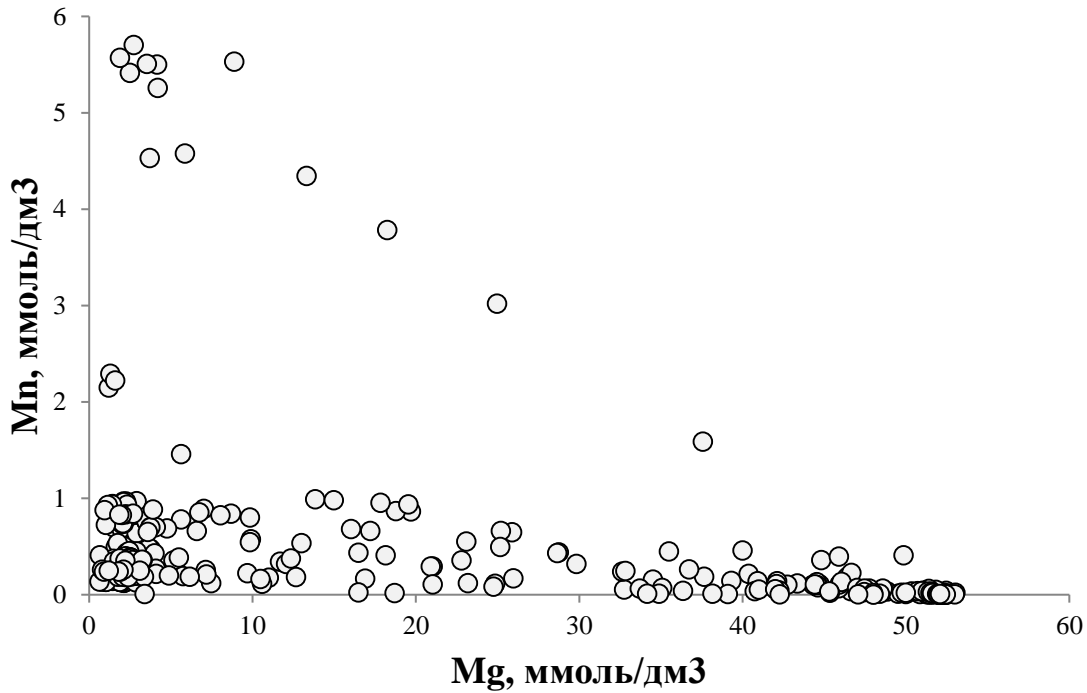


Рисунок 25 - Зависимость концентрации марганца от концентрации магния по общему массиву данных [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

По результатам расчета химического состава конечных гидротермальных растворов Океана построена корреляционная матрица (таблица 2), а также графики регрессии (рисунок 26, 27). Для данного исследования были отобраны наиболее полные данные по важнейшим показателям, в том числе концентрациям наиболее часто определяемых рудных компонентов и газов. [44]

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.

Таблица 2 - Корреляционная матрица химического состава КГР

Океана

	T°C	pH <sub>25°C</sub>	Cl mmol/kg	Mn mmol/kg	Fe mmol/kg	H <sub>2</sub> S mmol/kg	CO <sub>2</sub> mmol/kg	CH <sub>4</sub> μmol/kg	H <sub>2</sub> Mmol/kg
T	1,00	-0,48	-0,15	0,01	0,02	0,46	0,28	<b>-0,55</b>	0,03
pH <sub>25°C</sub>	-0,48	1,00	-0,31	<b>-0,65</b>	<b>-0,55</b>	<b>-0,55</b>	0,17	<b>0,84</b>	<b>-0,63</b>
Cl	-0,15	-0,31	1,00	<b>0,89</b>	<b>0,89</b>	<b>0,54</b>	<b>-0,80</b>	0,02	0,43
Mn	0,01	<b>-0,65</b>	<b>0,89</b>	1,00	<b>0,97</b>	<b>0,52</b>	<b>-0,72</b>	-0,30	<b>0,67</b>
Fe	0,02	<b>-0,55</b>	<b>0,89</b>	<b>0,97</b>	1,00	<b>0,50</b>	<b>-0,64</b>	-0,25	<b>0,57</b>
H <sub>2</sub> S	0,46	<b>-0,55</b>	<b>0,54</b>	<b>0,52</b>	<b>0,50</b>	1,00	-0,14	<b>-0,53</b>	0,20
CO <sub>2</sub>	0,28	0,17	<b>-0,80</b>	<b>-0,72</b>	<b>-0,64</b>	-0,14	1,00	-0,21	<b>-0,50</b>
CH <sub>4</sub>	<b>-0,55</b>	<b>0,84</b>	0,02	-0,30	-0,25	<b>-0,53</b>	-0,21	1,00	-0,30
H <sub>2</sub>	0,03	<b>-0,63</b>	0,43	<b>0,67</b>	<b>0,57</b>	0,20	<b>-0,50</b>	-0,30	1,00

Интересна ситуация с метаном. Метан, в отличие от сероводорода, характеризуется отрицательной зависимостью от температуры и концентраций рудных компонентов. Кроме того, метан связан положительной зависимостью с рН и, наконец, отрицательной - с самим сероводородом. Каждая из наблюдаемых зависимостей может свидетельствовать против абиогенной теории поступления метана в

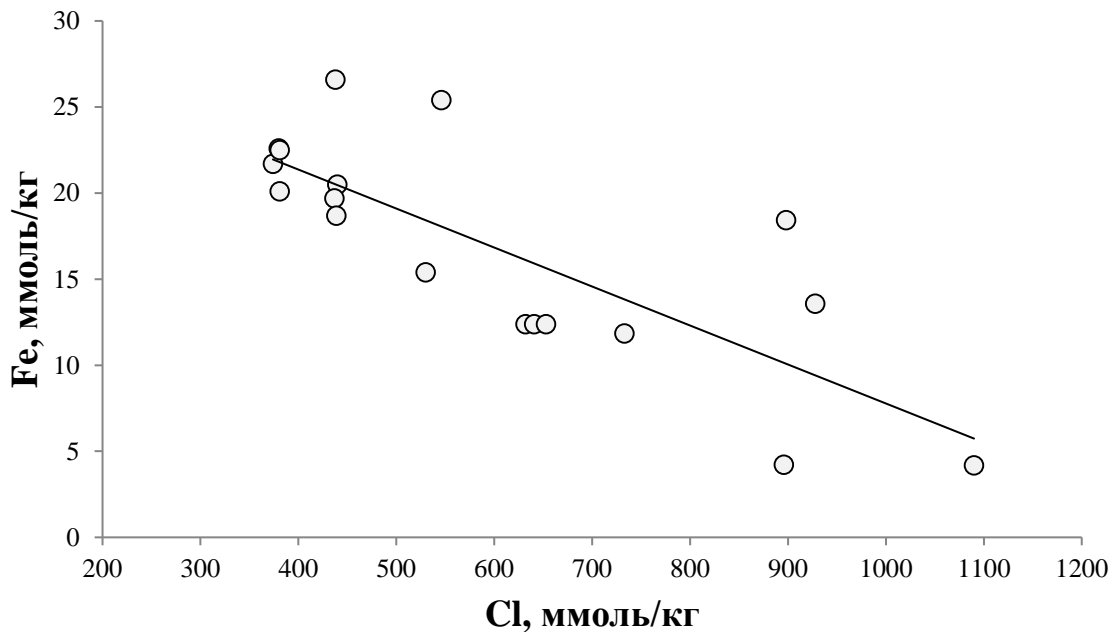


Рисунок 26 - Зависимость концентрации железа от концентрации хлора по наиболее полным данным КГР [87]

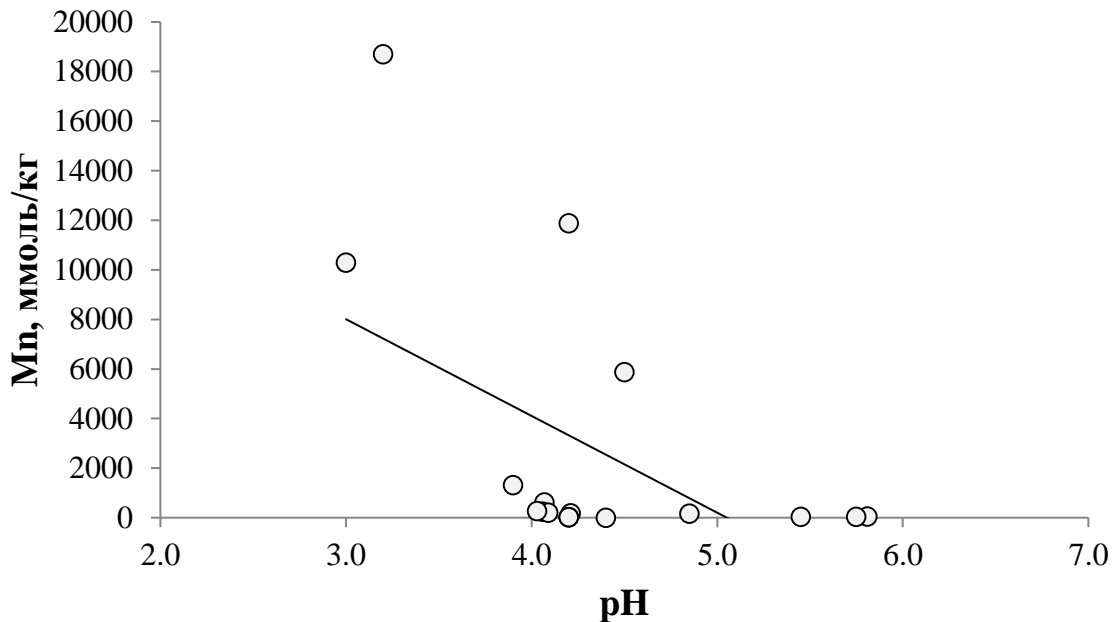


Рисунок 27 - Зависимость концентрации марганца от pH по наиболее полным данным КГР [87]

гидротермальные растворы при серпентинизации ультрабазитов, активно развиваемой в последние годы [44, 77]. Отметим, что ранее мы уже отмечали отрицательную корреляцию сероводорода и метана в растворах Срединно-Атлантического хребта по результатам корреляционного анализа для четырех полей: Логачев, Рейнбоу, ТАГ и Брокен-Спур [44, 55].

При рассмотрении корреляционных связей компонентов состава КГР с учетом представительности и значимости коэффициентов корреляции ранее были выделены группы элементов с тесными корреляционными связями [44, 82, 48]. Для данной работы был проведен корреляционный анализ по гораздо более представительным данным. В результате выводы по данным предыдущих исследований, в основном, подтвердились. Таким образом, в составе гидротермальных растворов выделяются следующие группы корреляционно связанных компонентов.

"Большая шестерка". В эту группу входят элементы, характеризующиеся устойчивыми положительными линейными связями между всеми, входящими в нее элементами. Это Cl - Na - Ca - Mn - Fe - Zn. Шестерка разбивается на две триады - главных (Cl, Na, Ca) и металлов (Mn, Fe, Zn). В геохимическом отношении первая триада определяет общую минерализацию растворов, а вторая – их металлоносность.

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

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

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

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

2) Триада металлов Cu - Co - Cd. Повышенные концентрации этих элементов характерны для сульфидов, образующихся из растворов гидротермальных систем Атлантики. В островодужных обстановках с этими элементами коррелирует Pb, происхождение которого в задуговых бассейнах ассоциируется с породами, выплавленными из контаминированной осадками (или континентальной корой) истощенной мантии. Теснота связей элементов этой группы со стронцием незначительна. [44]

Графики регрессии были построены также и по общему массиву данных по гидротермам САХ и ВТП (рисунки 28-31). Результаты по

некоторым компонентам, как например, в случае рассмотрения зависимости концентрации железа от концентрации хлора проявляются менее четко (рисунок 28).

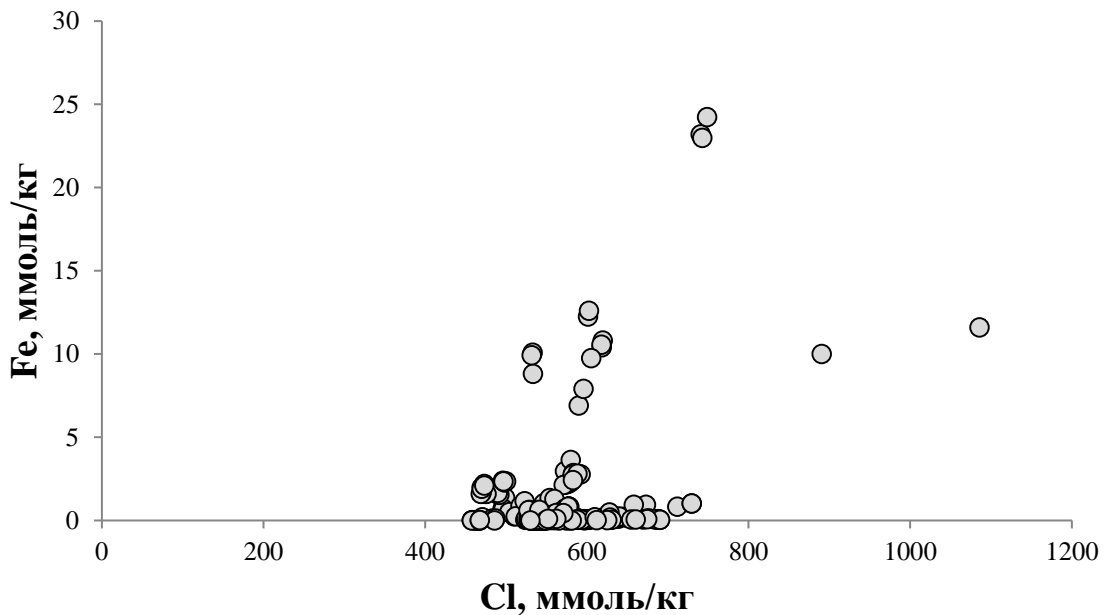


Рисунок 28 - Зависимость концентрации железа от концентрации хлора по общему массиву данных [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

Зависимость концентрации марганца от рН в свою очередь наглядно демонстрирует влияние кислотности растворов на интенсивность выщелачивания металлов из вмещающих пород (рисунок 29). Резкий подъем концентрации марганца расположен в пределах 3-4 рН, что соответствует гидротермальным растворам. В зоне смешения гидротерм с морской водой происходит закономерное уменьшение концентраций марганца с увеличением рН. В отличие от существовавших до сих пор представлений зависимость носит нелинейный характер и может быть представлена в виде выражения:  $y=82,562e^{-1,218x}$ .

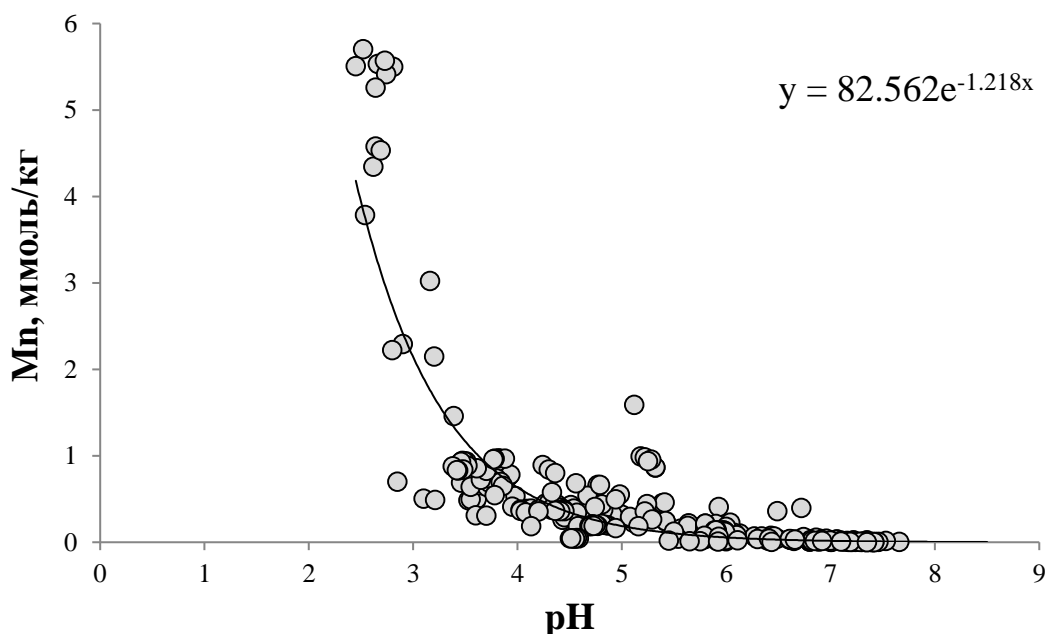


Рисунок 29 - Влияние pH раствора на концентрацию марганца в гидротермальных растворах САХ и Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) по наиболее общему массиву данных [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

На рисунке № 30 зависимость концентрации магния от pH иллюстрирует представления о лишенных магния кислых гидротермальных растворах, образующихся в недрах гидротермальных систем. Рассмотрение имеющегося массива данных позволяет утверждать, что растворы с нулевой концентрацией магния в природных условиях не встречены. Принято считать, что присутствие магния даже в таких растворах обусловлено тем фактом, что произвести отбор чистых гидротермальных растворов без примеси морской воды при современной методике отбора невозможно.

С другой стороны, зависимость концентрации магния от pH также носит нелинейный характер, отличающийся от предыдущего. В данном случае вычислить формулу зависимости проблематично, так как она принимает вид полиномов большого порядка (5-6). В данном случае возможно составить специальные тарифовочные таблицы.

Приведенные примеры указывают на то, что расчет концентраций конечных гидротермальных растворов, основанный на использовании линейной модели смешения подходит не для всех компонентов раствора.

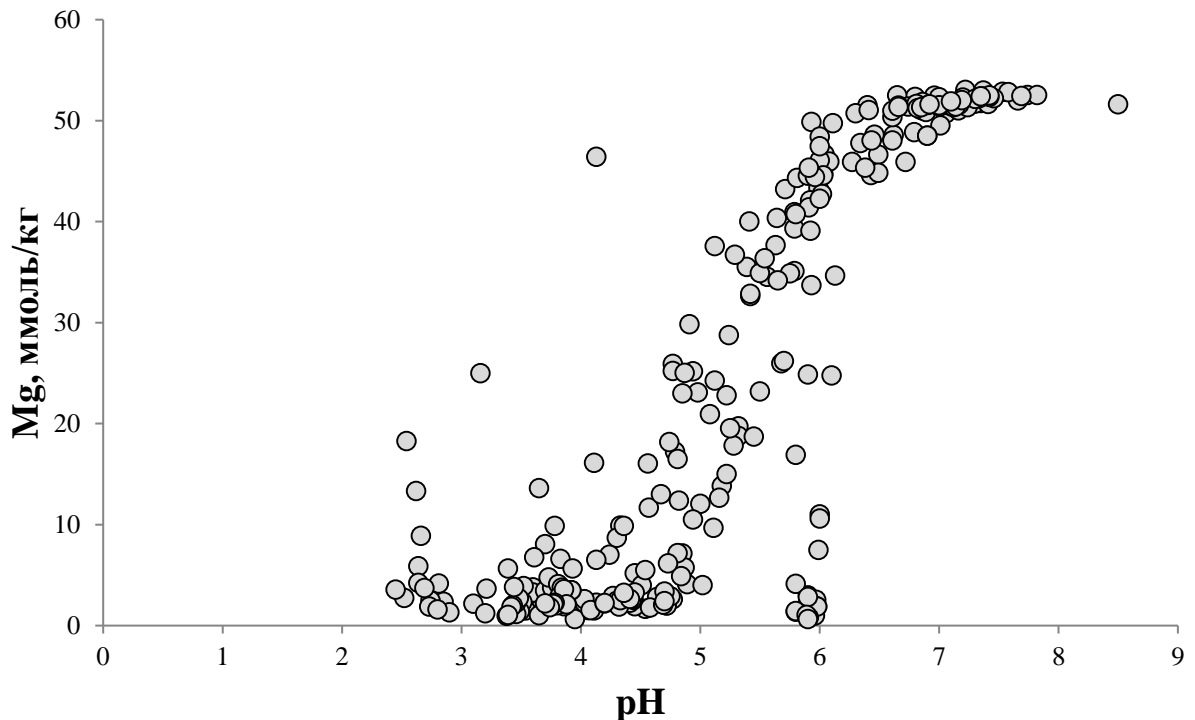


Рисунок 30 - Зависимость концентрации магния от pH по наиболее общему массиву данных [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

Таким образом, статистическое моделирование по максимально возможному количеству данных позволило получить новые представления о нелинейном изменении концентраций ряда компонентов в зоне смешения гидротермального раствора с морской водой, что требует усовершенствования методики расчета составов КГР.

Использование гидротермальных растворов в качестве гидротермального сырья предполагает наличие высоких концентраций ряда компонентов, как например, лития. Его содержание в отобранных пробах ниже, чем концентрация необходимая для рассмотрения растворов в качестве гидротермального сырья – 1,45 ммоль/кг (10 мг/кг). Как видно из рисунка № 31 максимальные значения концентрации Li близки к необходимым. Это

может свидетельствовать о том, что без учета влияния морской воды концентрации Li в недрах гидротермальной системе могут быть выше.

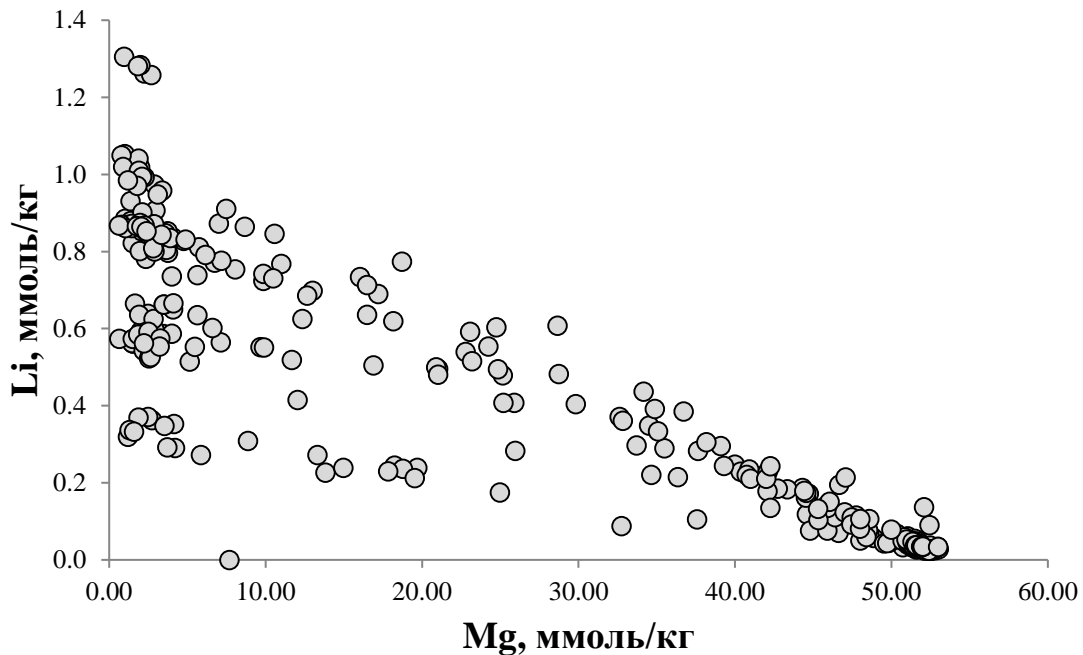


Рисунок 31 - Зависимость концентрации Li от Mg по наиболее общему массиву данных [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

## Выводы

1) Статистическое моделирование с использованием всех доступных на сегодняшний день данных 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 сепарации гидротермальных флюидов в недрах гидротермальных систем.

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

рудоносных гидротермальных растворов. Это подтверждается и тесной связью рудных компонентов с водородом.

3) Повышенные концентрации Li в гидротермальных растворах создают условия для их рассмотрения в качестве гидротермального сырья. При пересчете составов растворов на КГР концентрации Li приближаются к нижней границе значений кондиционной концентрации, составляющей 10 мг/л.

4) Наличие растворов с пониженными концентрациями хлорид-иона и, наоборот, с повышенными свидетельствует о происходящих в недрах гидротермальных систем процессах фазовой дифференциации растворов, в результате которых образуются облегченные с повышенной газонасыщенностью менее минерализованные, так и более минерализованные рудоносные растворы.

5) Графики регрессии, демонстрирующие тесную связь между рядом компонентов, как например, в случае зависимости  $SO_4^{2-}=f(Mg)$ ,  $Mn=f(pH)$  и др., даже при использовании исходных данных полученных на разных участках в пределах ВТП и САХ, свидетельствуют о едином механизме миграции компонентов, несмотря на разные геолого-гидрогеологические условия.

6) Статистическое моделирование по максимально возможному количеству данных позволило получить новые представления о нелинейном изменении концентраций ряда компонентов в зоне смешения гидротермального раствора с морской водой, что требует усовершенствования методики расчета составов КГР.

## **Глава 4 Геохимическая модель формирования изотопного состава гидротермальных растворов**

Исследование закономерностей формирования изотопного состава легких элементов в растворах и минералах позволяет решить широкий круг проблем современной геохимии: установление источников материала, поступающего в магматические системы при контаминации расплавов, определение условий транспорта и отложения вещества в рудных системах, оценка роли водного флюида в процессах метаморфизма, метасоматоза и гидротермальной деятельности.

Начало использования изотопных данных для решения геохимических задач было положено Х. Сакаи в 1968 г [19]. В дальнейшем, развивая его идеи, Х.Омото разработал метод расчета изотопного состава в системах с химически реагирующими веществами для серы и углерода. Х. Омото показал влияние химической реакции на изотопный состав гидротермального раствора. [19, 38]

На основе подхода, разработанного Б.Н. Рыженко, согласно которому, химические реакции и изотопный обмен подчиняются законам термодинамики, в работах [4, 14] был разработан метод изотопно-химической системы. Благодаря этому, для расчета изотопного распределения стало возможным использовать стандартные программы термодинамического моделирования.

Исследования изотопного состава гидротермальных растворов СОХ с целью выделения поисковых критериев ранее не проводились. В работах Д.В. Гричука [19, 37] исследование изотопного состава кислорода и водорода было связано в первую очередь с оценкой участия мантийных флюидов в формировании гидротермальных растворов. Она показала, что изотопные отклонения могут быть полностью объяснены взаимодействием океанической воды с базальтами и, таким образом, доля магматических флюидов была оценена не более чем 5%. Так же в данной работе были исследованы изотопные распределение серы в сульфидах. Имея два

источника – океаническая вода и базальты, рассматривался вопрос о роли этих источников в формировании руд.

Формирование изотопных характеристик было исследовано в пределах гидротермального поля Лост Сити (30°с.ш., САХ) [25]. Это позволило впервые проследить влияние процессов серпентинизации ультраосновных пород на изотопные характеристики гидротермальной системы. Было показано, что ключевую роль в формировании изотопных (О, Н, С, Sr) параметров гидротермального флюида источников поля Лост Сити играют процессы серпентинизации ультраосновных пород массива Атлантис, протекающие при повышенных температурах и низком соотношения флюид/порода. Источниками растворенного карбоната, формирующего постройки поля Лост Сити являются морская вода и гидротермальный флюид, смешение которых контролирует поведение изотопных (О, С, Sr) параметров гидротермальных построек. [25]

Исследование изотопного состава гидротермальных растворов было выполнено на основе результатов 37 рейса НИС «Профессор Логачев» в пределах Российского заявочного участка, цель которого - поисковые работы на глубоководные полиметаллические сульфиды. Гидрофизические параметры, определенные в ходе рейса НИС «Профессор Логачев», включали в себя потенциальную температуру, солёность, плотность и мутность (рисунок 32).

Температурные аномалии зафиксированы не были. Обнаружена активная гидротермальная деятельность в пределах рудных полей «Победа-1» и «Победа-2» в процессе визуальных наблюдений при помощи камеры телегрейфера.

Помимо стандартных гидрофизических исследований, впервые в ходе 37 рейса НИС «Профессор Логачев» были проведены изотопные исследования (замеры  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$ ) в придонных водах на 31 гидрологической станции.

Измерения изотопного состава воды проводились в наземной лаборатории на лазерном спектрометре Picarro L2120-i. Калибровка прибора выполнялась с помощью стандартов VSMOW-2, SLAP, GISP, USGS45 и USGS46. Неопределенность единичного измерения составляла  $\pm 0,1$  ‰ по кислороду-18 и  $\pm 1$  ‰ по дейтерию.

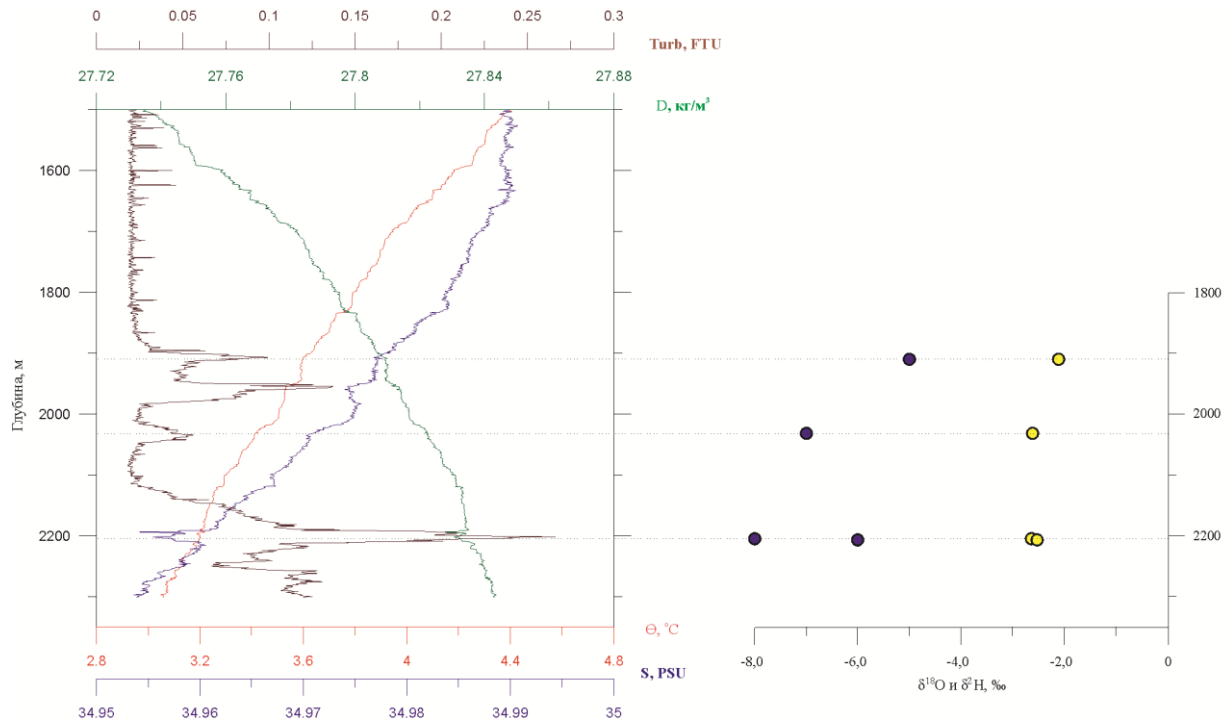


Рисунок 32 - Вертикальный профиль гидрофизических параметров на станции 37L81 с измеренными значениями  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$ , ‰, где Turb – мутность, FTU; D – потенциальная плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\Theta$  – потенциальная температура, °C; S – соленость, PSU; ● -  $\delta^{18}\text{O}$ , ‰; ● -  $\delta^2\text{H}$ , ‰

#### 4.1 Значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в природных водах

Соотношение изотопов кислорода и водорода в природных водах определяется в первую очередь их генезисом, а также различными процессами, происходящими в системах (рисунок 33).

Величина  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  рассчитывается относительно стандарта SMOW (стандартная океаническая вода), по формулам :

$$\delta^{18}\text{O} = \left( \frac{\left( \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{\text{проба}} - \left( \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{\text{SMOW}}}{\left( \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{\text{SMOW}}} \right) * 10^3, \quad (1)$$

$$\delta^2 H = \left( \frac{(^2 H / ^1 H)_{\text{проба}} - (^2 H / ^1 H)_{\text{SMOW}}}{(^2 H / ^1 H)_{\text{SMOW}}} \right) * 10^3 \quad (2)$$

Таким образом,  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  для океанической воды принимают значения 0, либо варьируются в узком диапазоне. При испарении воды с поверхности океанов поверхностные воды обогащаются тяжелыми изотопами. Облегчение же поверхностных вод может происходить при смешении их с метеорными водами, которые характеризуются отрицательными значениями  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  (достигая -60 и -400 ‰, соответственно, в зависимости от климатических условий) [62]. Все эти положения находят отражение в зависимости изотопных соотношений от солености вод.

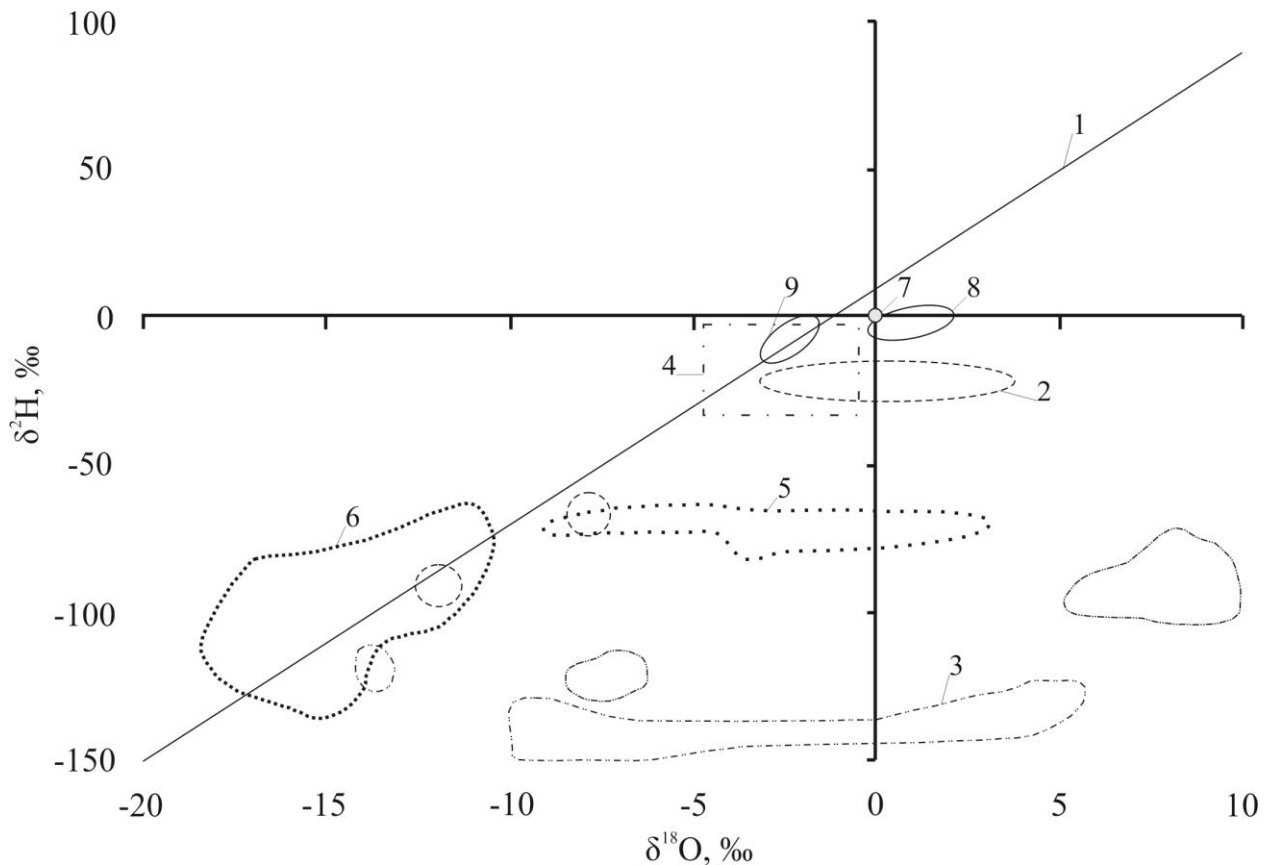


Рисунок 33 - Изотопное соотношение кислорода и водорода в гидротермальных растворах [57, 78], где 1 – глобальная линия метеорных вод (ГЛМВ); 2 – область гидротерм Исландии; 3 – растворы включений в рудах древних колчеданных месторождений; 4 – береговые термы о. Ушишир; 5 – область сольфатар; 6 – область современных субэральных терм; 7 – стандарт SMOW; 8 – гидротермы ВТП; 9 – пробы 37 рейса НИС «Профессор Логачев»

При увеличении солёности океанской воды с глубиной формируется вертикальная зональность  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  с постепенным увеличением содержания тяжёлых изотопов. Для Красного моря при изменении солёности от 36 до 41 ‰ диапазон вариации  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  составляет от +0,6 до +1,9 ‰ и от +4 до +10 ‰ соответственно [57]. В то же время, отмечается, что для водной толщи в рифтовых долинах САХ характерен устойчивый отрицательный градиент солёности при расположении источников на глубине более 2500 м [48]. Результаты измерений  $\delta^{18}\text{O}$  в пробах, отобранных в 37-м рейсе НИС «Профессор Логачев», указывает на некоторое облегчение придонных вод по кислороду в диапазоне глубин 2800–3600 м, то есть в самых глубоких впадинах рифтовой долины САХ (рисунок 34).

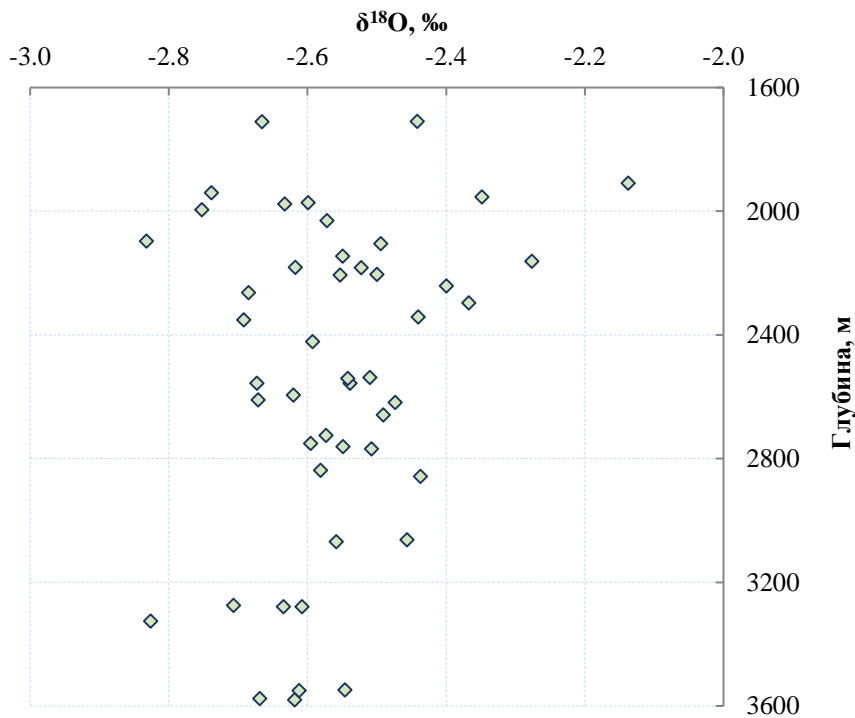


Рисунок 34 - Зависимость  $\delta^{18}\text{O}$  от глубины в рифтовой долине САХ по данным 37 рейса НИС «Профессор Логачев»

Вертикальная зональность может нарушаться в случае конвективной циркуляции в теле гидротермального плюма, фазовой дифференциация растворов, либо под действием океанических течений. Среди последних

необходимо выделить придонные течения, образующиеся при замерзании воды вблизи Антарктиды. Заметного фракционирования изотопов кислорода и водорода при образовании льда не происходит -  $\delta^{18}\text{O}$  в морском льде составляет примерно  $+0,02\text{‰}$  [62]. С другой стороны, в результате данного процесса повышается соленость вод относительно исходных поверхностных вод Антарктики, и, как следствие, их плотности. Опускаясь ко дну, плотная, относительно облегченная вода начинает свое движение на север, где смешивается с океаническими водами. При этом отмечается, что, несмотря на увеличение солености, она меньше, чем соленость глубинных вод океанов (рисунок 35).

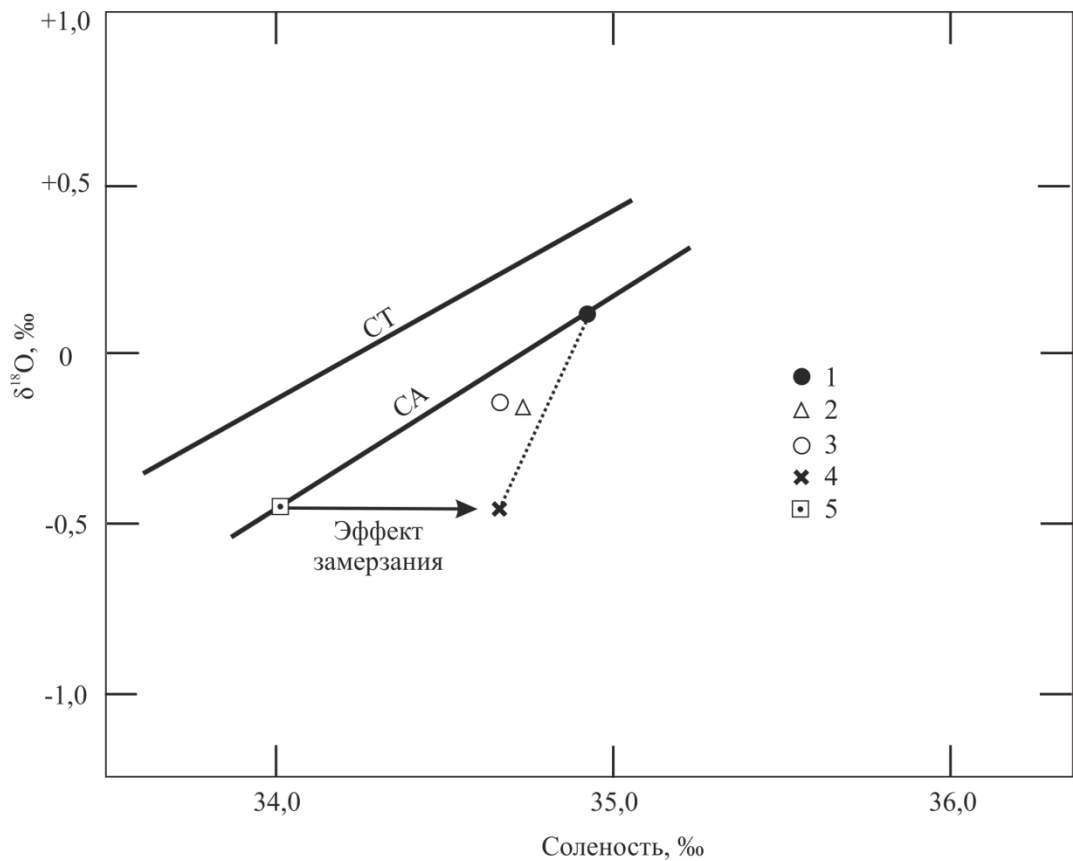


Рисунок 35 - Соотношения между величиной  $\delta^{18}\text{O}$  и соленостью поверхностных вод северной части Тихого океана (СТ) и Северной Атлантики (СА), а также океанических глубинных вод, где 1 – глубинные воды Атлантического океана; 2 – глубинные воды Индийского океана; 3 – глубинные воды Тихого океана; 4 – глубинные воды Антарктики; 5 – поверхностные воды южной части Тихого океана и моря Уэдделла [57, 78]

## 4.2 Значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ гидротермальных растворов океана

Гидротермальные растворы в пределах срединно-океанических хребтов характеризуются, как правило, слегка утяжеленным составом, так как при их образовании исключается роль метеорных вод. В целом, значения  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  близки к оным в первичных водах, т.е. в океанической воде. Гидротермы наиболее изученных участков Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) характеризуются следующим диапазоном изменений  $\delta^{18}\text{O} = +0,63.. -0,02 \text{ ‰}$  ( $13^0$  с.ш.) и  $+1,6 \text{ ‰}$  ( $21^0$  с.ш.). Значения  $\delta^2\text{H}$  изменяются от  $+0,56$  до  $-0,31$  на  $21^0$  с.ш. [57]

Опубликованные данные по гидротермам ВТП для участков C, N, Eastern Lau Spreading Center, Valu Fa Ridge, Juan de Fuca Ridge, Gorda Ridge, East Pacific Rise near  $13^0\text{N}$  показывают тенденцию к облегчению гидротермальных растворов по  $^2\text{H}$ . Сдвиг по  $^{18}\text{O}$  в большинстве случаев направлен в сторону утяжеления (рисунок 36). [5, 8, 10, 12, 14]

Данные по изотопному составу гидротермальных растворов Атлантики достаточно скудны. В основном наблюдения проводились при изучении гидротерм Исландии приуроченных, в основном, к субаэральной части САХ [57, 78].

В случае участия метеорных вод в гидротермальных процессах, растворы имеют гораздо более облегченный состав по O и H относительно SMOW. Для гидротермальных систем Исландии, которые являются частью САХ, в частности для участка «хребет Рейкьянес», растворы характеризуются значениями  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  около 2 и  $-24 \text{ ‰}$  соответственно, при доле метеорных вод – 30 % [78].

Вариацию  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  в гидротермальных растворах, помимо исходного соотношения океанических и метеорных вод, могут вызывать процессы, происходящие в недрах гидротермальных систем: взаимодействие с вмещающими водами, включение ювенильной составляющей, а также фазовой дифференциация растворов при высоких температурах.

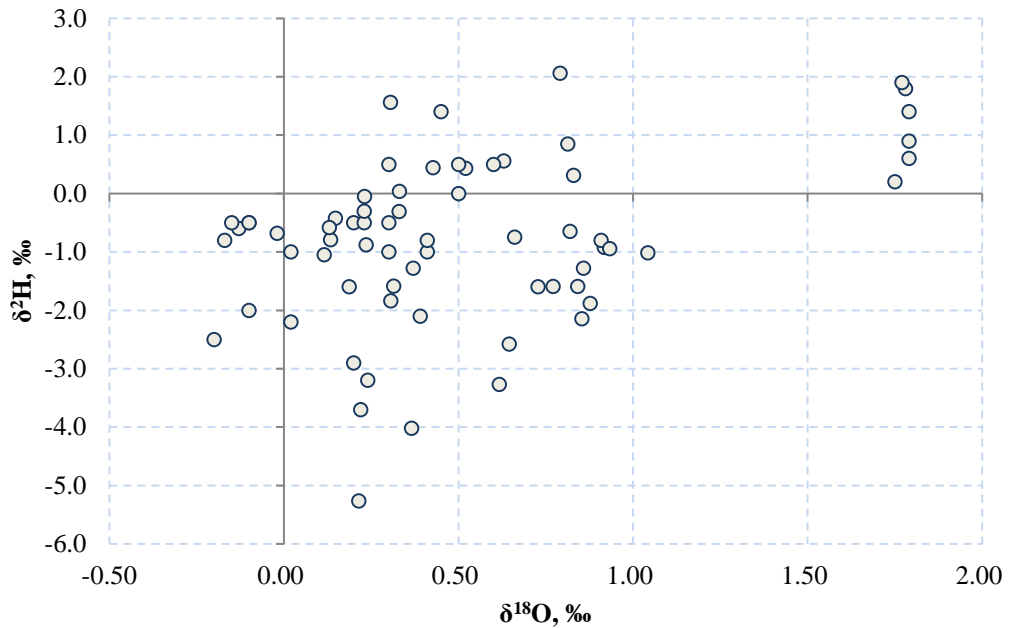


Рисунок 36 - Распределение  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  в гидротермальных растворах источников в пределах ВТП [68, 72, 85, 91, 92]

Компьютерное моделирование процессов взаимодействия океанических вод и базальтами [69] показало, что зависимость  $\delta^{18}\text{O}$  от температуры не линейна. Минимум ( $-0,2 \text{ ‰}$ ) достигается при  $150 \text{ °C}$ , при  $100 \text{ °C}$   $\delta^{18}\text{O} \approx 0$ . Тогда как максимальное значение  $\delta^{18}\text{O}$  равное  $+2,0 \text{ ‰}$  достигается при  $350 \text{ °C}$ . Утяжеление растворов по  $^2\text{H}$  происходит постепенно с ростом температуры, начиная от нулевых значений при  $100 \text{ °C}$ , заканчивая значениями около  $+2,6 \text{ ‰}$  при температуре  $350 \text{ °C}$ . При сравнении результатов проведенного моделирования с измеренными значениями  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  в гидротермальных растворах напрашивается вывод о том, что наблюдаемые небольшие изотопные отклонения полностью объясняются взаимодействием воды с базальтами при конвективной циркуляции в трещинах [19, 69]. Таким образом, по данным  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  количество ювенильной воды не может превышать  $5 \text{ ‰}$  [19, 48].

### 4.3 Результаты изотопных исследований придонных вод Российского заявочного участка САХ

Данные по содержанию тяжелых стабильных изотопов кислорода и водорода в гидротермальных плюмах срединно-океанических хребтов практически отсутствуют. Проведенные 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  $\delta^2\text{H}$ , полученные в 37-м рейсе НИС «Профессор Логачев» характеризуются пониженными значениями относительно SMOW (рисунок 37). Диапазон вариации данных параметров в отобранных пробах составляет от -2,8 до -2,0 ‰ и от -13 до -2 ‰ соответственно.

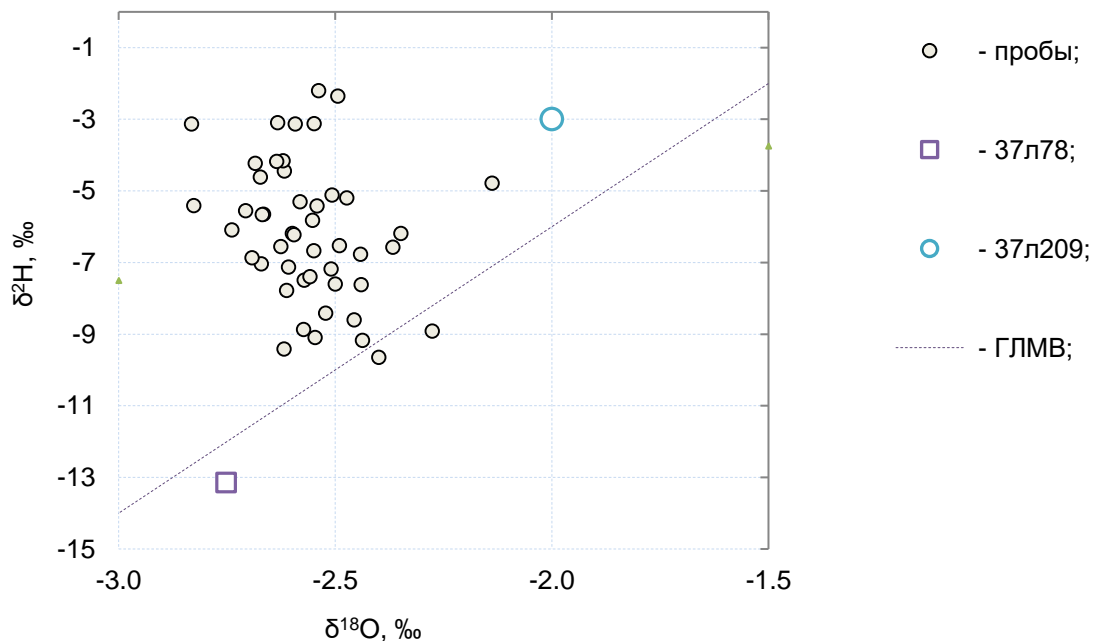


Рисунок 37 - Распределение  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  в гидротермальных растворах по данным 37 рейса НИС «Профессор Логачев»

В отличие от гидротермальных систем, имеющих связь с метеорными водами, объяснить облегчение состава гидротермальных растворов глубоководных систем присутствием метеорных вод нельзя. К облегчению

состава могут поспособствовать процессы кипения, а так же последующая их фазовая сепарация. При этом происходит выделение паровой составляющей и образование высокоминерализованных растворов. Разделение сопровождается фракционированием изотопов О, Н, в результате чего тяжелые изотопы  $^{18}\text{O}$  и  $^2\text{H}$  концентрируются в высокоминерализованных растворах, которые не обладают положительной плавучестью и, в связи с этим, образуют реверсплюмы [88]. Сепарация растворов происходит при экстремальных температурах и давлении.

Для 3,2 % раствора NaCl, который обладает аналогичными с океанической водой свойствами, температура и давление в критической точке равны 407 °С и 298,5 бар [70]. В то же время, повышенные температуры не были зафиксированы в ходе исследований, что может говорить об отсутствии высокотемпературной гидротермальной деятельности в пределах поисковой области.

#### **4.4 Связь $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ с «неизотопными» параметрами**

Однозначно ответить на причину облегчения растворов по отношению к SMOW трудно. 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 подчиненными понижениями солёности

(рисунок 32). Значения  $\delta^{18}\text{O}$  не показывают определенной зависимости от гидрофизических параметров, отмечается небольшое увеличение с глубиной -  $\delta^{18}\text{O}_{\min}$   $\delta^{18}\text{O}_{\max}$  равны -2,1 и -2,6 ‰ соответственно. В распределении  $\delta^2\text{H}$  также наблюдается изменение с глубиной – от -5 до -8 ‰. Вдобавок,  $\delta^2\text{H}_{\max}$  отмечено на участке с максимальными значениями мутности.

### **Выводы**

1) 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.

2) 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.

3) В дальнейшем, знание о закономерностях распределения изотопов в гидротермальных системах даст 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.

## Глава 5 Термодинамическое моделирование процессов формирования гидротермальных растворов

### 5.1 Комплексные соединения химических компонентов в гидротермальных растворах

Несмотря на то, что разработано большое количество поисковых индикаторов, стоит вопрос об усовершенствовании поисковых методов. Среди них наибольшей популярностью пользуются гидрофизические и гидрохимические методы. 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.

Выявление ведущих форм миграции химических компонентов, в первую очередь рудообразующих элементов, даст возможность усовершенствовать конструкцию ион-селективных датчиков для исследования микрокомпонентного состава придонных вод *in situ*. В результате, при проведении гидрогеохимических поисков гидротермальных источников на океаническом дне по соотношению различных форм миграции в плюме можно будет судить, например, о расстоянии точки опробования до гидротермального источника. Это позволит усовершенствовать методику интерпретации данных гидрогеохимических исследований и повысить эффективность поисков.

Комплексные соединения - частицы (нейтральные молекулы или ионы), которые образуются в результате присоединения к иону (или атому), называемому комплексообразователем, нейтральных молекул или других ионов, называемых лигандами.

$$RA_m^{mn+k} = R^k + mA^n, \quad (3)$$

где  $R^k$  - элемент комплексообразователь с зарядом  $k$  в незакомплексованной форме;  $mA^n$  - лиганд ( $m$  - число ионов-лигандов с зарядом  $n$ );  $RA_m^{mn+k}$  - комплексный ион с суммарным зарядом  $mn+k$ .

Учитывая отличные от стандартных условия системы – высокие температуры (до 352°C) и давления (~ 30 МПа), а также отсутствие сульфат-иона в КГР стоит ожидать перенос рудных компонентов в основном в виде хлоридных комплексов. Это также подтверждается корреляционным анализом, выполненным по данным для КГР, результаты которого свидетельствуют о переносе компонентов в кислых восстановительных гидротермальных растворах в форме хлоридных комплексов. [44] По мере разбавления с привнесом новых порций морской воды, содержание последних должно увеличиваться.

## **5.2 Свойства химических компонентов**

При моделировании смешения гидротермальных растворов с морской водой особое внимание уделялось рудным компонентам, таким как Cu, Zn, Mn, Fe. Их концентрация в отобранных пробах напрямую зависит от величины в них гидротермальной составляющей. Величина pH раствора определяет интенсивность выщелачивания металлов из вмещающих пород и формирование рудоносного флюида. В результате лабораторных исследований было установлено, что при разогреве морской воды с базальтом до 300° С раствор становится кислым (pH = 3-4) и восстановленным [48]. Это приводит к резкому увеличению концентрации во флюиде большого количества элементов, в том числе и рудных компонентов: Fe, Mn, Zn, Cu (рисунок 38).

Поведение химических элементов в растворах определяется, в первую очередь, их физико-химическими свойствами, что находит отражение в распределении химических элементов в Периодической системе. Основная классификация элементов по их физико-химическим свойствам была произведена при помощи таких параметров как ионный потенциал и электроотрицательность [31].



компонентов раствора на равновесие, ко второй – определение равновесного состояния многокомпонентного раствора.

Расчеты по нахождению форм миграций для одного элемента-комплексообразователя - термодинамические расчеты, основанные на использовании закона действующих масс, а также решении уравнений констант устойчивости для всех содержащихся в системе комплексов [7, 9, 31, 49, 56, 86, 89].

Концентрация комплексного соединения выражается с помощью константы равновесия  $K$ , которая, согласно закону действующих масс и с учетом коэффициентов активности отдельных комплексных ионов, определяется как:

$$K = \frac{[R^k] \cdot \gamma \cdot [A^n]^m \cdot \gamma_m^n}{[RA_m]^{mn+k} \cdot \gamma_{mn+k}}, \quad (4)$$

где  $\gamma_k$ ,  $\gamma_{mn+k}$  - коэффициенты активности ионов соответственно с зарядами  $k$ ,  $n$ ,  $m+k$ .

Также расчет константы равновесия может быть произведен по следующим формулам:

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K, \quad (5)$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - абсолютная температура.

$$\Delta G_T^o = \Delta rH_{298}^o - T\Delta S_{298}^o, \quad (6)$$

где  $\Delta rH_{298}^o$ ,  $\Delta S_{298}^o$  - энтальпия и энтропия реакции, определенные с помощью закона Гесса (таблица 3), как разница между стандартными энтальпией и энтропией продуктов реакции и исходных веществ.

Первым шагом в расчетах форм миграции является определение актуальных для системы форм переноса исследуемого химического элемента. Под актуальными формами здесь понимаются те формы переноса, которые предполагаются теоретически, и имеются их термодинамические параметры (энтальпия, энтропия или энергия Гиббса), которые необходимы в последующих расчетах.

Таблица 3 - Исходные данные для расчета форм миграции в гидротермальной системе [58]

	$S^{\circ}_{298.15},$ Дж/моль·К	$\Delta H^{\circ}f_{298.15},$ кДж/моль
OH <sup>-</sup>	-11	-230
Cl <sup>+</sup>	55	-167
Zn <sup>2+</sup>	-115,6	-153,636
Cu <sup>2+</sup>	-92,7	669,44
ZnCl <sup>+</sup>	-28,2	-315,222
ZnCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>	2,4	-487,854
ZnOH <sup>+</sup>	-23,5	-383,254
ZnOH <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-132	-613,709
ZnSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	-39	-1060
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18	-909
CuCl <sup>+</sup>	0,1	-93,554
CuCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>	20,3	-267,273
CuOH <sup>+</sup>	33,5	-157,234
CuSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	-18	-838

Исследуя конечный гидротермальный раствор, можно предположить, что в роли анионов могут выступать только Cl<sup>-</sup> и OH<sup>-</sup>, причем учитывая характер гидротермального раствора, а именно низкие значения pH ( $\approx 3$ ), OH-лиганды будут угнетены или маловероятны. Так, например, окончательный список форм переноса Zn в конечном гидротермальном растворе будет включать в себя свободную форму Zn<sup>2+</sup> и хлоридные формы: ZnCl<sup>+</sup>, ZnCl<sub>2</sub><sup>0</sup>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>. В данной работе не учитывались полиядерные комплексы, а также нахождение элементов комплексообразователей в разных степенях окисления.

Связь возможных форм переноса с аналитически определенной моляльностью исследуемого компонента определяется по следующей формуле:

$$[M_{\text{общ}}] = [R] + [RA'] + [RA_2'] + \dots + [RA_n'], \quad (7)$$

где  $M_{\text{общ}}$  – аналитически определенная концентрация.

Подставляя в данное уравнение выражение концентрации комплексного иона через константу равновесия, получим следующее:

$$[M_{\text{общ}}] = [R] + [R] \left( \frac{\gamma_R A^1 \gamma_{A^1}}{\gamma_{RA^1}} + \frac{\gamma_R A^2 \gamma_{A^2}}{\gamma_{RA^2}} + \dots + \frac{\gamma_R A^n \gamma_{A^n}}{\gamma_{RA^n}} \right), \quad (8)$$

Расчет коэффициентов активности производился через ионную силу раствора. Ее можно рассчитать по формуле:

$$I = \frac{\sum m_i Z_i^2}{2}, \quad (9)$$

где  $m_i$  – моляльность;  $Z_i$  - заряд  $i$ -го иона в данном растворе.

С учетом величин ионной силы коэффициенты активности рассчитываются согласно модели Дебая-Хюккеля:

$$-\lg \gamma = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}, \quad (10)$$

где  $\gamma$  - коэффициент активности индивидуального иона;  $a$  - величина, зависящая от эффективного диаметра иона в растворе;  $A$  и  $B$  - константы, характеризующие растворитель при данных температуре и давлении.

Результаты расчетов показали, что миграция таких элементов как медь и цинк вверх по циркуляционной системе происходит с уменьшением доли свободной и хлоридной форм и с увеличением сульфатной и гидроксидной (Рисунки 39, 40) [24, 49, 56, 86, 89].

*Следует отметить, что детальность проведенных исследований делает возможным наметить лишь общую тенденцию изменения состава плюмов в зоне гидротермальной разгрузки. Необходимо было увеличить число ступеней преобразования состава гидротермальных растворов при их смешении с морской водой, оценить влияние газовой составляющей ( $H_2S$ ,  $O_2$  и др.), состав образующейся твердой фазы. Дополнительно был поставлен вопрос об увеличении числа ступеней преобразования состава гидротермального раствора при его смешении с морской водой. Данные*

задачи были решены при помощи компьютерного термодинамического моделирования.

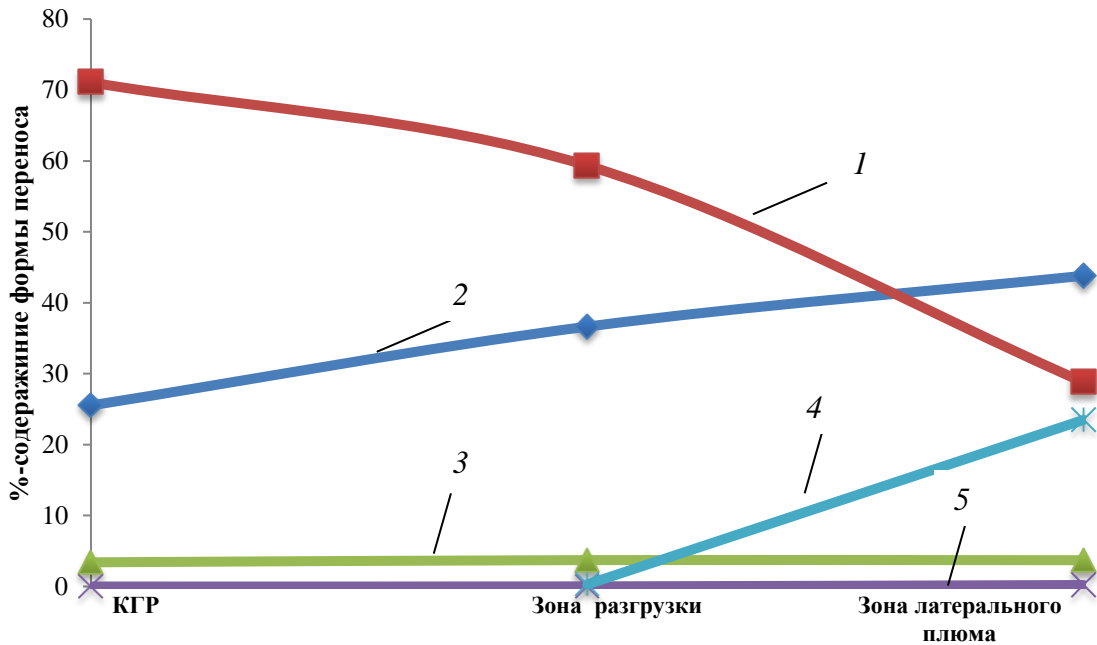


Рисунок 39 - Результаты моделирования миграции цинка, где 1 –  $Zn^{2+}$ , 2 –  $ZnCl^+$ , 3 –  $ZnCl_2^0$ , 4 –  $ZnSO_4^0$ , 5 –  $ZnOH^+$

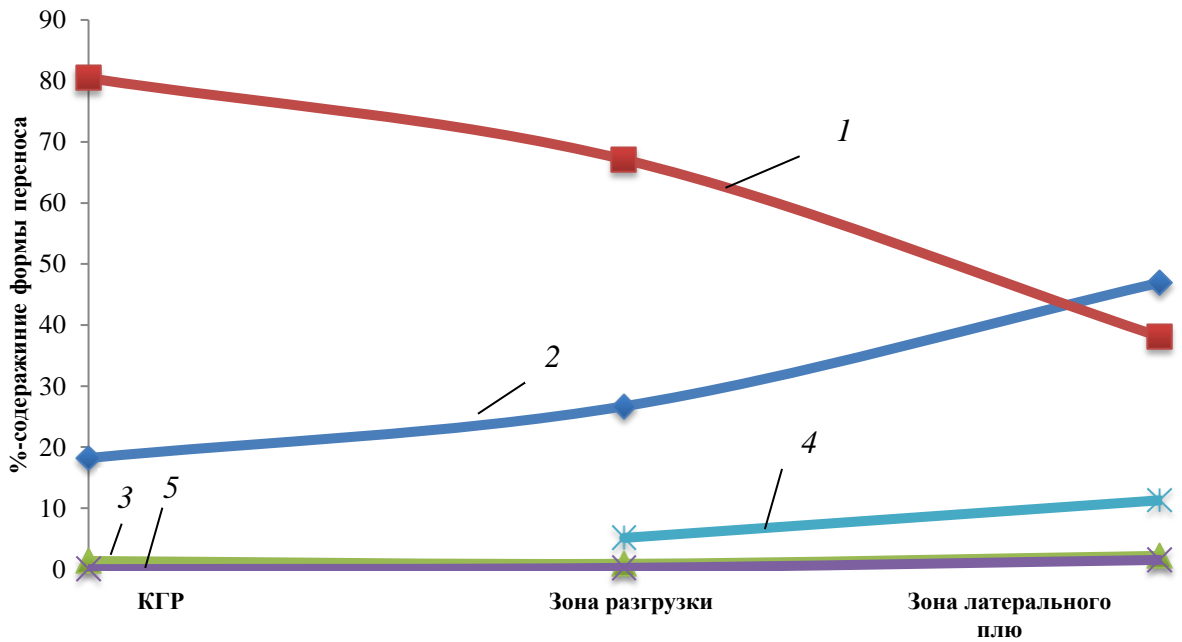


Рисунок 40 - Результаты моделирования миграции меди, где 1 –  $Cu^{2+}$ , 2 –  $CuCl^+$ , 3 –  $CuCl_2^0$ , 4 –  $CuSO_4^0$ , 5 –  $CuOH^+$

#### 5.4 Логическая схема процесса и исходные данные для компьютерного термодинамического моделирования

Термодинамическое моделирование смешения гидротермального раствора и морской воды проводилось с целью описания миграции химических компонентов, в первую очередь рудных, в системе гидротермального ореола рассеяния источников Срединно-Атлантического хребта.

Моделируется участок гидротермальной системы, отвечающий образованию гидротермальных ореолов рассеяния. Таким образом, начальной точкой расчетов является момент разгрузки гидротермальных растворов, а завершающей – область латерального плюма, где гидротермальные растворы сильно разбавлены морской водой.

Исходные материалы, использованные в процессе термодинамического моделирования, были получены непосредственно при участии С.М. Сударикова в отечественных, а также русско-французской экспедициях в 2001 и 2007 г соответственно (таблица 1). Стоит обратить внимание на то, что опробованные растворы, химические составы которых являются исходными данными, представляют собой уже результат смешения КГР и некоторого количества морской воды. На это указывает, во-первых, в растворах присутствует значительная концентрация Mg. Во-вторых, при прохождении окислительного барьера при контакте с морской водой большая часть рудных компонентов раствора выпала в осадок, в основном, в виде сульфидов. В данном случае, для упрощения модели исходным составом твердой фазы было решено пренебречь.

В число фаз были внесены как растворенные компоненты, так и 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.

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 гидротермального раствора и морской воды было задано по следующей формуле:

$$x = [1] * 1,2^{(-10+i)} + [2], \quad (11)$$

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 (рисунки 41, 42).

$$\frac{mw}{mr} = \frac{Tr - Tc}{Tc - Tw}, \quad (12)$$

где  $mw$  – количество воды,  $mr$  – количество гидротермального раствора,  $Tr$  – температура гидротермального раствора,  $Tc$  – температура смеси,  $Tw$  – температура воды.

Недочетом модели является тот факт, что образующаяся в результате смешения твердая фаза не удаляется из системы, вследствие чего, выпавшие минералы могут на последующих шагах моделирования участвовать в химических реакциях.

Важным этапом моделирования является выбор подходящей программы для его выполнения. Как отмечалось выше, гидротермальные процессы, происходящие в пределах срединно-океанических хребтов происходят в условиях сильно отличающихся от стандартных. Это предопределяет использование программ с возможностью учета высоких температур и давлений.

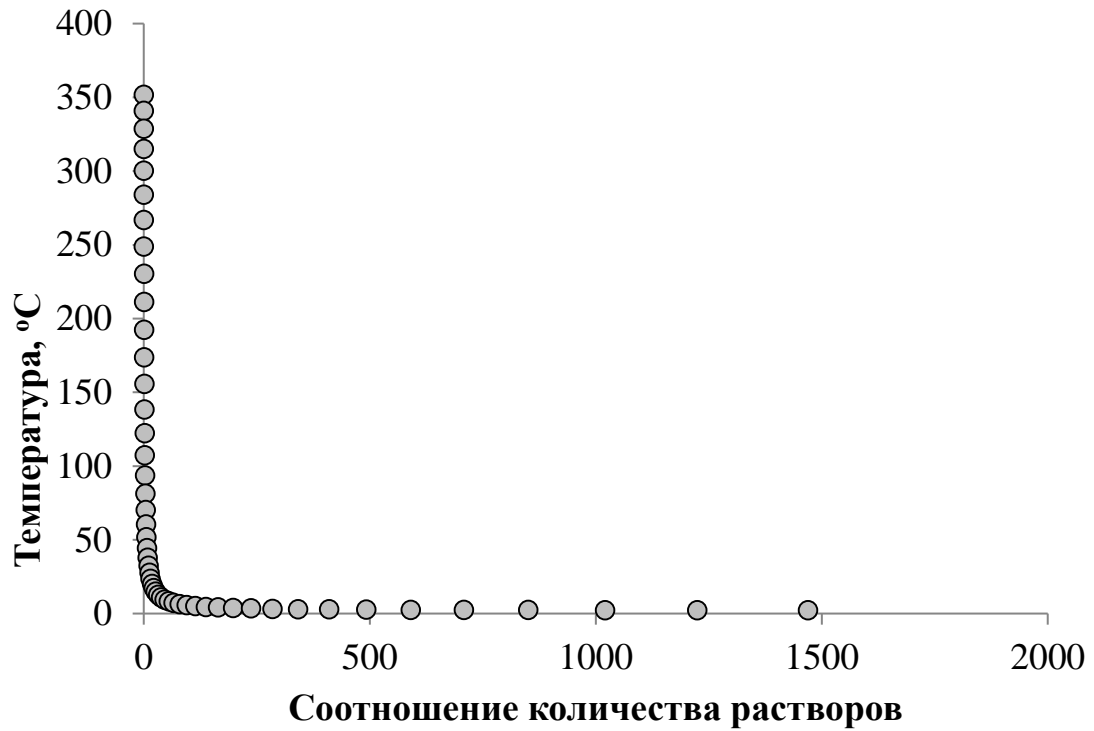


Рисунок 41 - График зависимости температуры от соотношения количества растворов

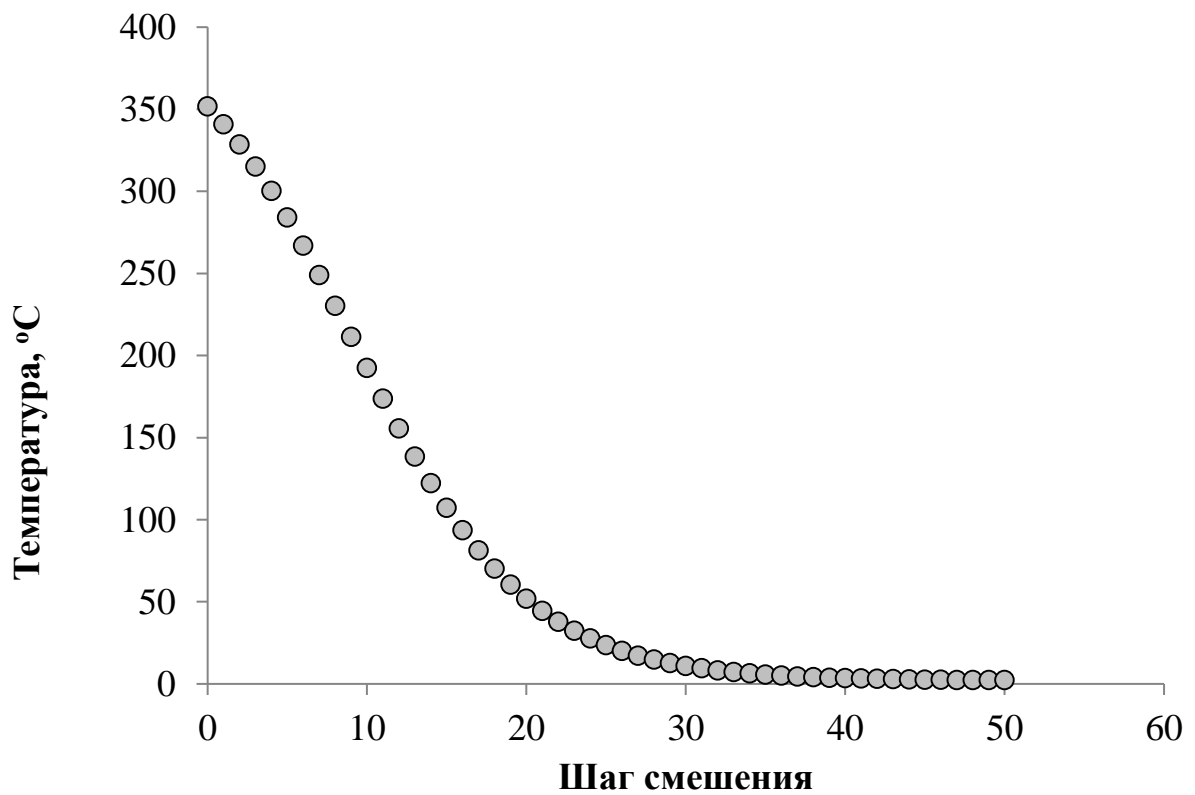


Рисунок 42 - График зависимости температуры от шага смешения

Все программы для термодинамического моделирования можно разделить на два типа по принципу расчета равновесий. Первый тип

наиболее развит в зарубежных странах; он основан на использовании констант равновесия химических реакций. Сюда входят такие программы как SOLMNEQ, REDEQL, EQUILIB, PHREEQE и многие другие [32].

В России же основные программы, используемые в моделировании, основываются на минимизации свободной энергии Гиббса. Это программы Hch, Селектор.

Для моделирования был использован программный пакет Hch – в состав которого входят такие программы как MAIN (для организации процесса вычисления), UNITHERM (термодинамическая база данных), а также GIBBS (программа термодинамического моделирования, принцип работы которой основан на минимизации свободной энергии Гиббса. [64, 65]

Для моделирования был использован программный пакет Hch – в состав которого входят такие программы как MAIN (для организации процесса вычисления), UNITHERM (термодинамическая база данных), а также GIBBS (программа термодинамического моделирования, принцип работы которой основан на минимизации свободной энергии Гиббса [64, 65]. Работы проводились на базе лаборатории моделирования гидрохимических и гидротермальных процессов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва под руководством главного научного сотрудника д.х.н., к.г.-м.н. Рыженко Б.Н., а также ведущего научного сотрудника лаборатории геохимии осадочных пород д.г.-м.н. Русакова Валерия Юрьевича.

## **5.5 Результаты компьютерного термодинамического моделирования**

Результаты компьютерного термодинамического моделирования описаны в работах [53, 52]

Для подробного анализа результатов моделирования были выбраны пробы, наиболее отличающиеся друг от друга по минерализации - №№ 2, 4 (таблица 1).

В результате смешения морской воды и гидротермального раствора концентрация большинства элементов, в том числе и рудных, падает, стремясь к одной в морской воде (рисунки 43, 44 ).

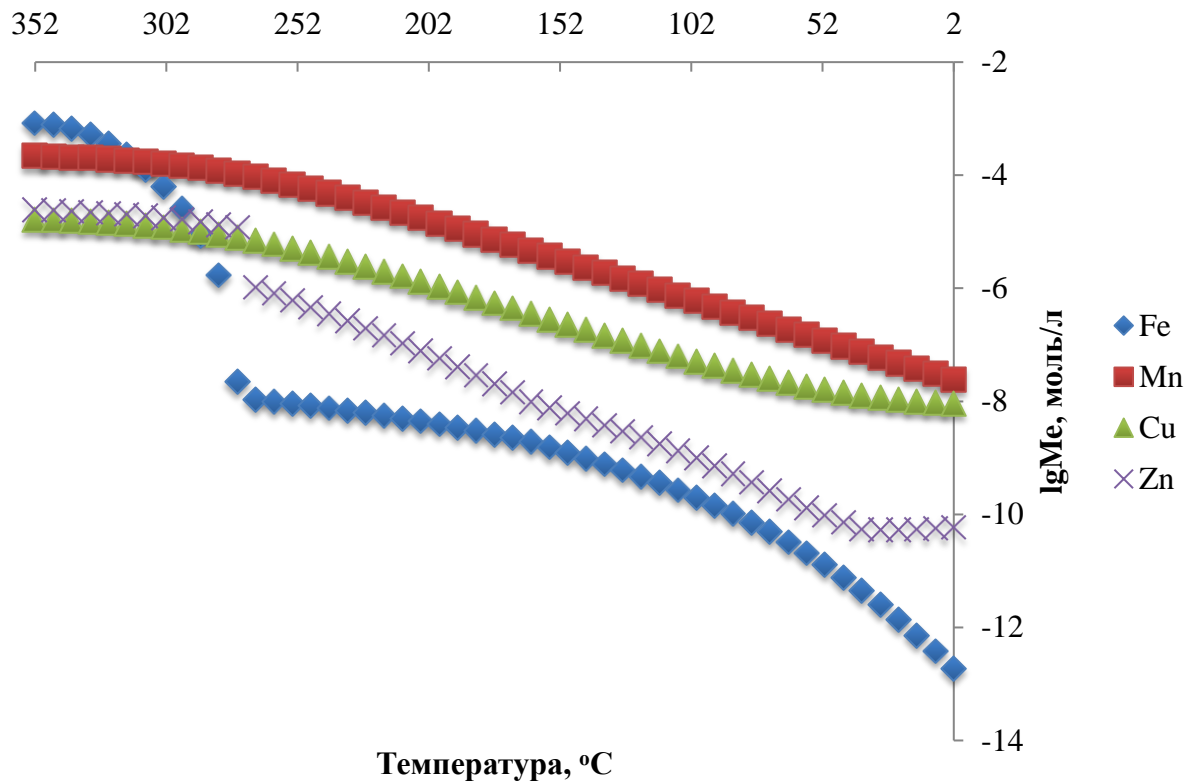


Рисунок 43 - Концентрация рудных элементов в гидротермальных растворах по результатам моделирования смешения морской воды и раствора №2

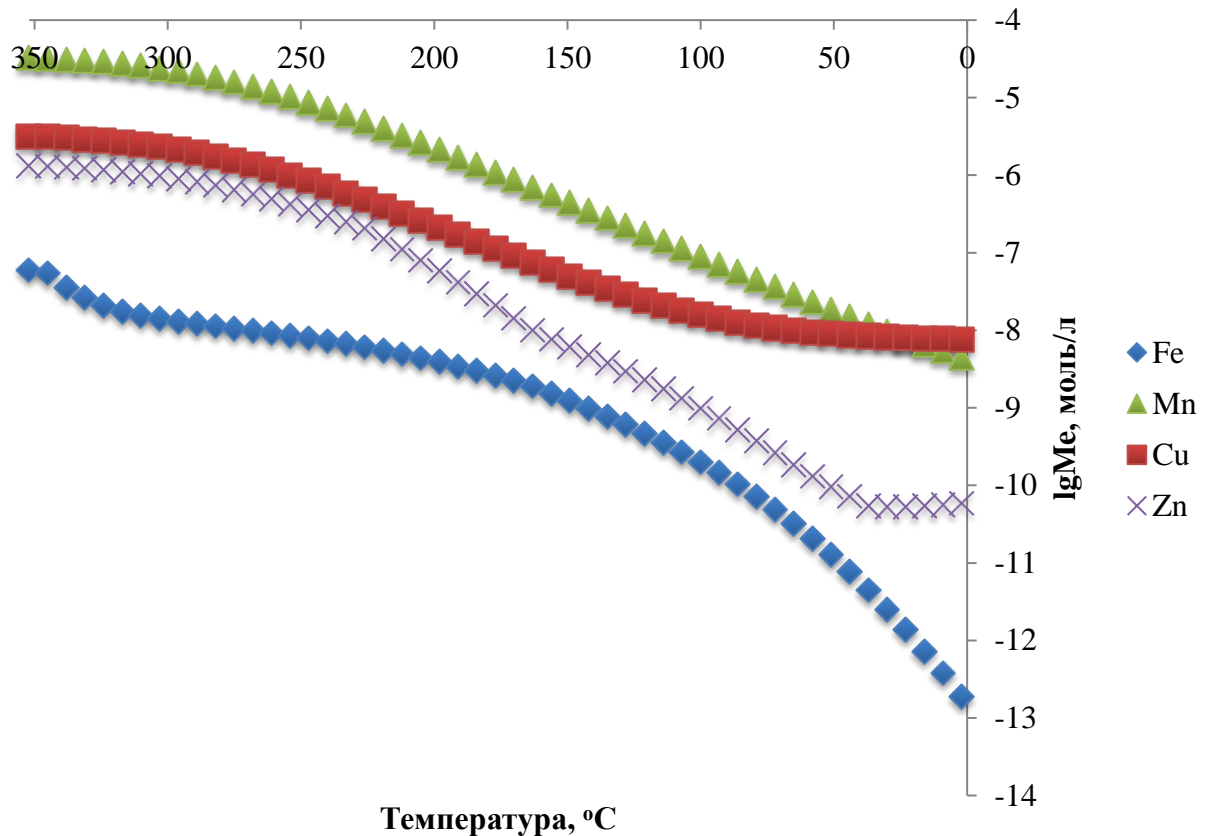


Рисунок 44 - Концентрация рудных элементов в гидротермальных растворах по результатам моделирования смешения морской воды и раствора №4

Величины рН и Eh растворов, определяющие способы миграции элементов, изменяются плавно, за исключением высокотемпературной зоны, где имеется резкий скачок на уровне 250 °C (рисунки 45, 46). Увеличение рН среды может быть вызвано уменьшением активности иона  $H^+$ . В зоне максимального разбавления данные параметры должны быть равны или близки к оним в морской воде. В случае с рН, величина которого в морской воде равна в среднем 7.8, результаты моделирования сходятся (7.5). Величина Eh, на последнем шаге моделирования равная 0,5 V, оказалась гораздо выше, чем в морской воде (300-350 mV).

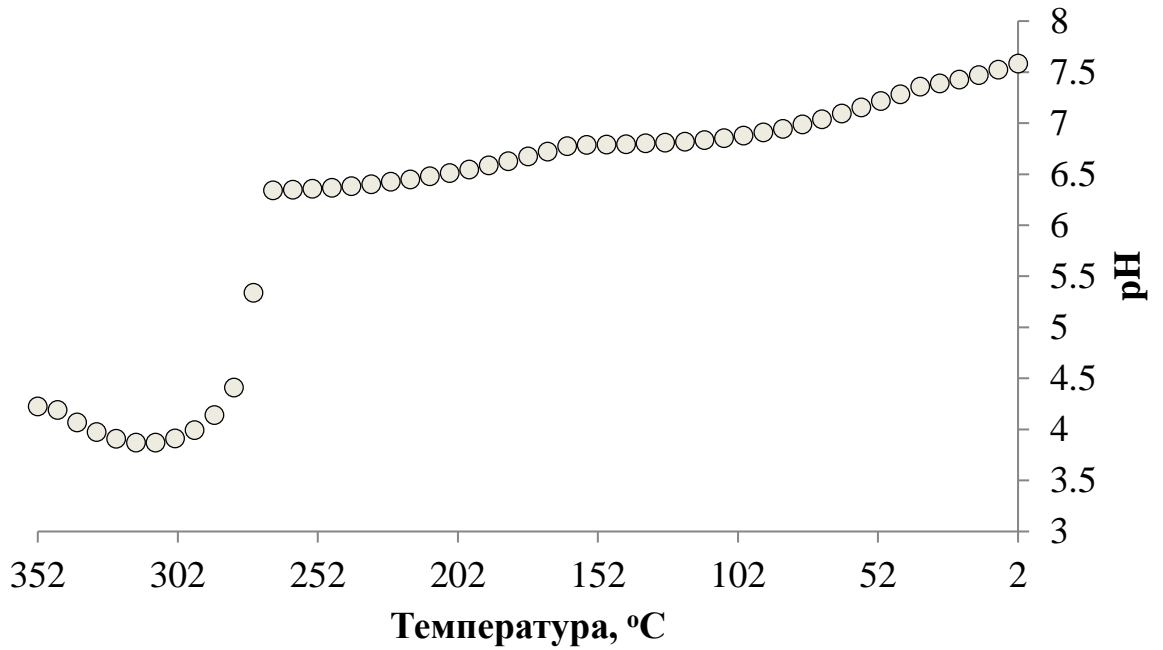


Рисунок 45 - Изменение величины pH в гидротермальных растворах по результатам моделирования

Величина Eh растворов определяется соотношением форм элементов с переменной валентностью. Как видно на рисунке № 4 рост Eh коррелируется с переходом железа в 3-х валентную форму.

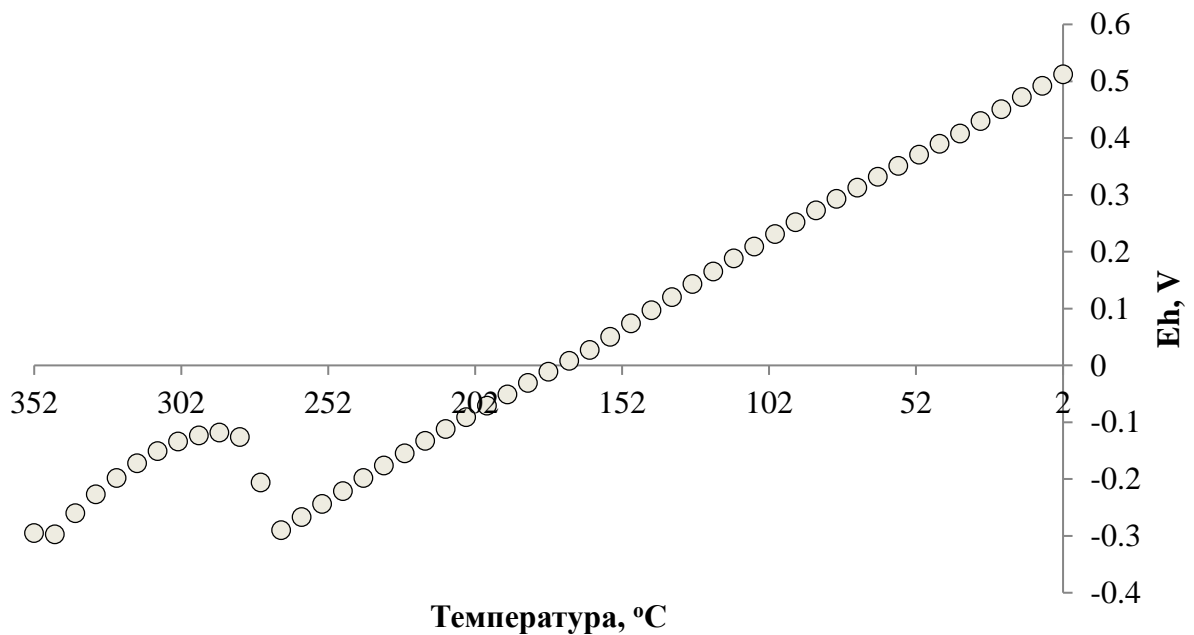


Рисунок 46 - Изменение величины Eh в гидротермальных растворах по результатам моделирования

В случае смешения менее минерализованных растворов с морской водой как в случае проб №№ 3, 4, 6, 7 скачка рН и Eh в высокотемпературной зоне не наблюдалось.

При сравнении графиков изменения концентрации металлов в растворах в более и менее минерализованных растворах, становится очевидно, что, главное их различие заключается в поведении железа, концентрация которого резко падает. Такое отличие в поведении может быть вызвано, в первую очередь, выпадением твердой фазы в виде гематита.

### Марганец

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что преобладающими формами миграции марганца в плюме являются  $Mn^{2+}$ ,  $MnCl^+$ ,  $MnCl_2$  (рисунок 47).

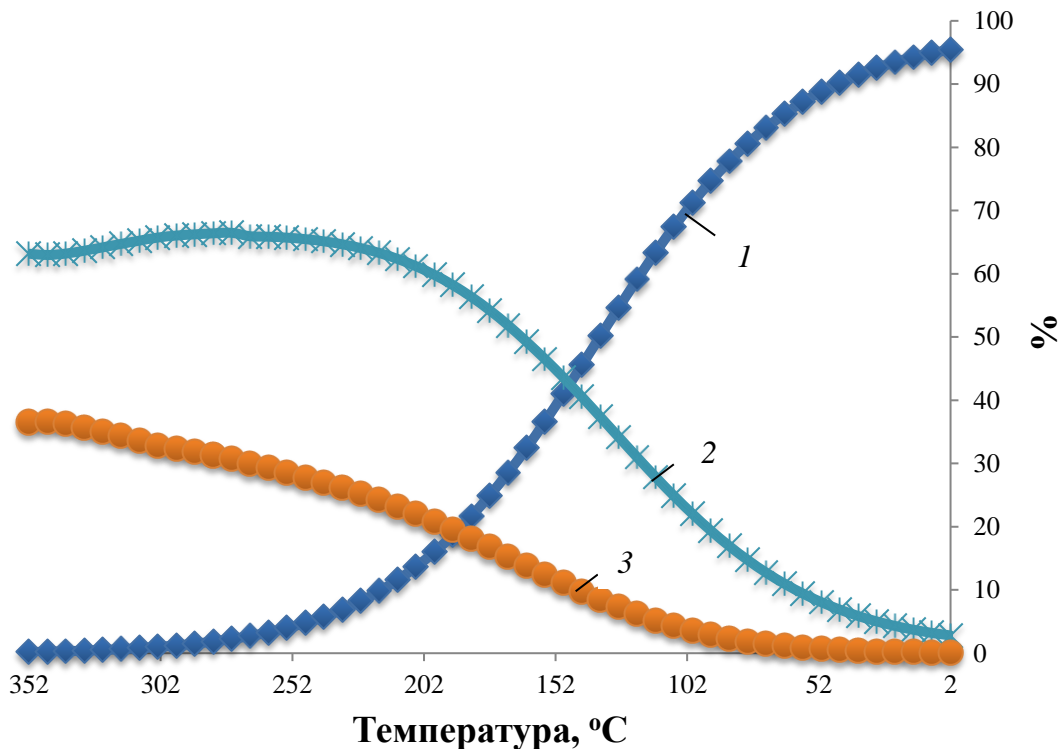


Рисунок 47 - Изменение соотношений основных форм водной миграции марганца в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой (проба №2): 1 –  $Mn^{2+}$ , 2 –  $MnCl^+$ , 3 –  $MnCl_2^0$

Влияние минерализации на соотношения основных форм миграции марганца отсутствует. При этом в геохимической структуре плюма можно выделить две зоны: 1) высоких температур (350-100°C) с преобладанием хлоридных комплексов; 2) низких температур (100-2°C) с доминированием переноса в виде свободного двухвалентного иона.

Первую зону можно условно ассоциировать с так называемым «восходящим» плюмом повышенной плавучести с высокой турбулентностью, вторую – с «латеральным» плюмом, в пределах которого марганец в форме  $Mn^{2+}$  может переноситься на несколько десятков километров от гидротермального источника [87, 88]. Можно также отметить заметное присутствие сульфатного и гидроксидного комплексов (рисунок 48). Обычно латеральный плюм формируется на высоте 250-350 м от устья источника.

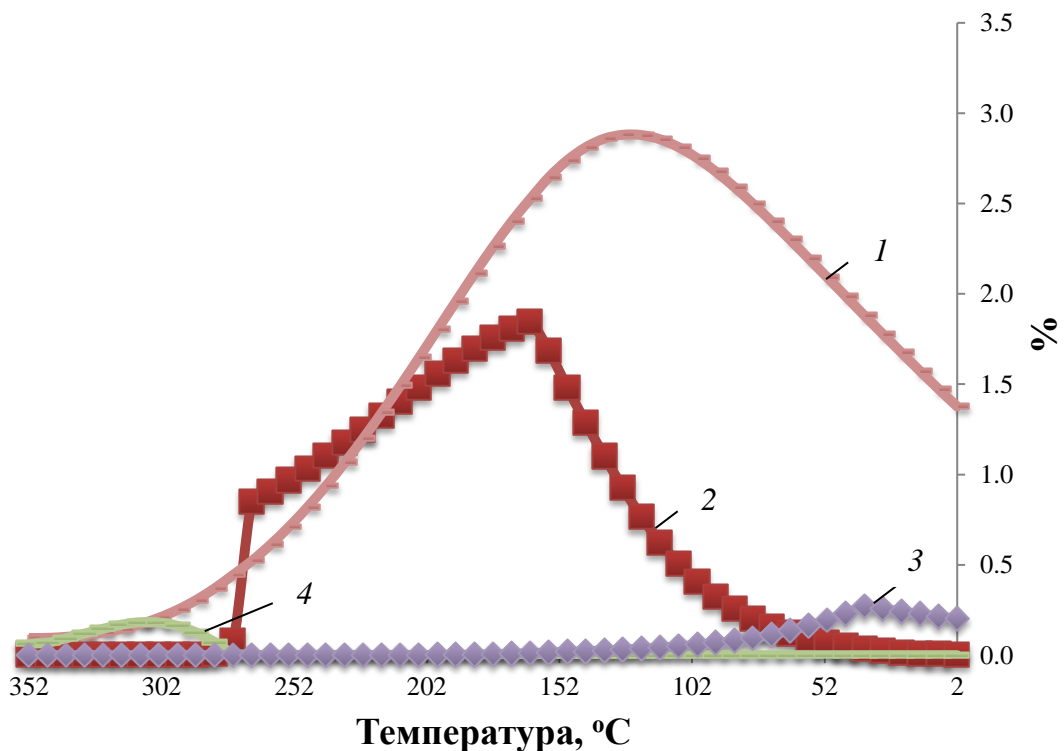


Рисунок 48 - Изменение соотношений второстепенных форм водной миграции марганца в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой: 1 –  $MnSO_4^0$ , 2 –  $MnOH^+$ , 3 –  $MnCO_3^0$ , 4 –  $MnHSO_4^+$

Сульфатный комплекс присутствует в незначительном количестве (1,5%) в латеральном плюме, а гидроксидный характерен для температур 325-125°C и может наблюдаться только в восходящем плюме. Эти комплексы отнесены к «второстепенным» формам миграции.

Влияние остальных рассматривавшихся форм переноса Mn (карбонатных и пр.) ничтожно (<0,5%), и они отнесены к «несущественным» (рисунок 49).

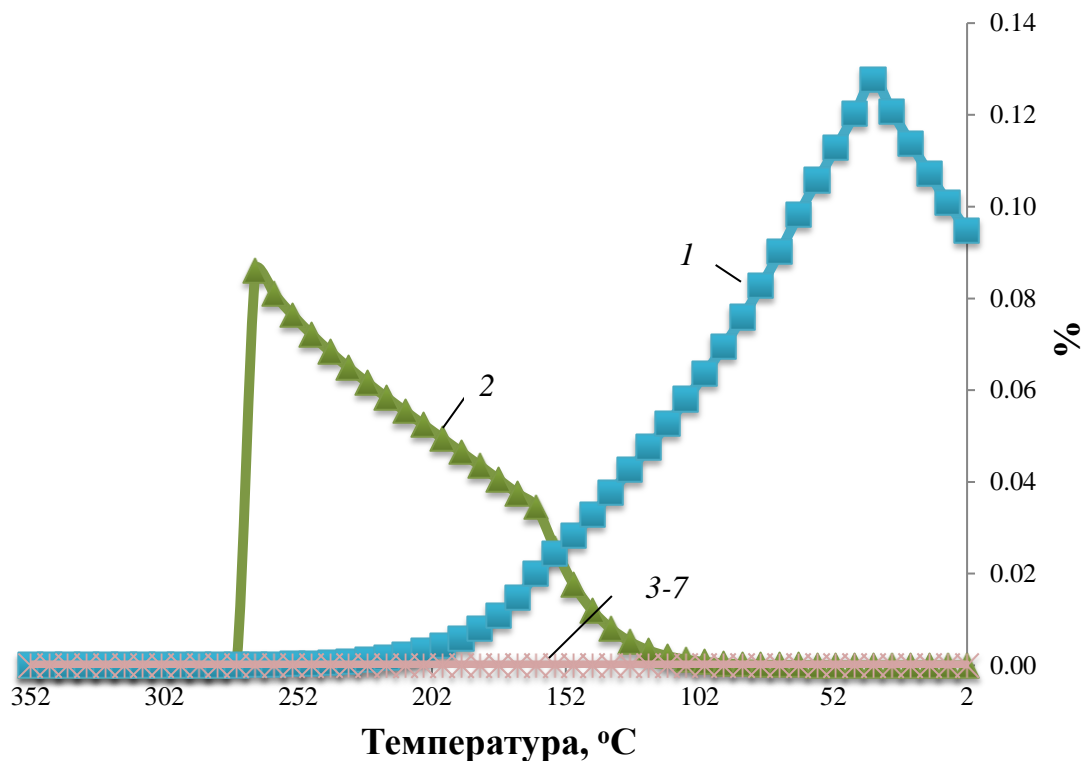


Рисунок 49 - Изменение соотношений несущественных форм водной миграции марганца в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой: 1 –  $MnHCO_3^+$ , 2 –  $MnO^0$ , 3 –  $MnO_2^{2-}$ , 4 –  $MnHS^+$ , 5 –  $Mn^{3+}$ , 6 –  $MnO_4^-$ , 7-  $MnO_4^{2-}$

Ореолы рассеяния марганца являются одними из основных поисковых признаков современного гидротермального рудообразования. Растворенный марганец образует наиболее протяженные ореолы рассеяния в зонах разгрузки благодаря своим геохимическим (миграционным) особенностям. Результаты термодинамического моделирования показывают, что

двухвалентный марганец весьма устойчив в окислительной обстановке океанских придонных вод. Кроме того, марганец не формирует сульфидных минералов в зонах океанской разгрузки гидротерм. Поэтому рудообразование не влияет на концентрации различных форм миграции этого элемента в гидротермальных растворах и плюмах. [53]

Приведенные результаты свидетельствуют о практически полном соответствии данных моделирования натурным наблюдениям. В частности, большая часть второстепенных и несущественных форм миграции марганца с падением температуры не наблюдаются в растворе, а участвуют в формировании гидротермальных марганцевых корок, широко распространённых в зонах разгрузки гидротермальных растворов [40, 47, 82, 94].

### **Железо**

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что преобладающими формами миграции железа в плюме являются  $\text{FeCl}_2^0$ ,  $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeSO}_4^0$ ,  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{HFeO}_2^0$ ,  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{FeO}^+$ . (рисунки 50, 51).

В геохимической структуре плюма можно выделить две зоны: 1) высоких температур (350-275°C) с преобладанием хлоридных комплексов; 2) низких температур (275-2°C) 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 выражено. В зоне сильного разбавления результаты сопоставимы.

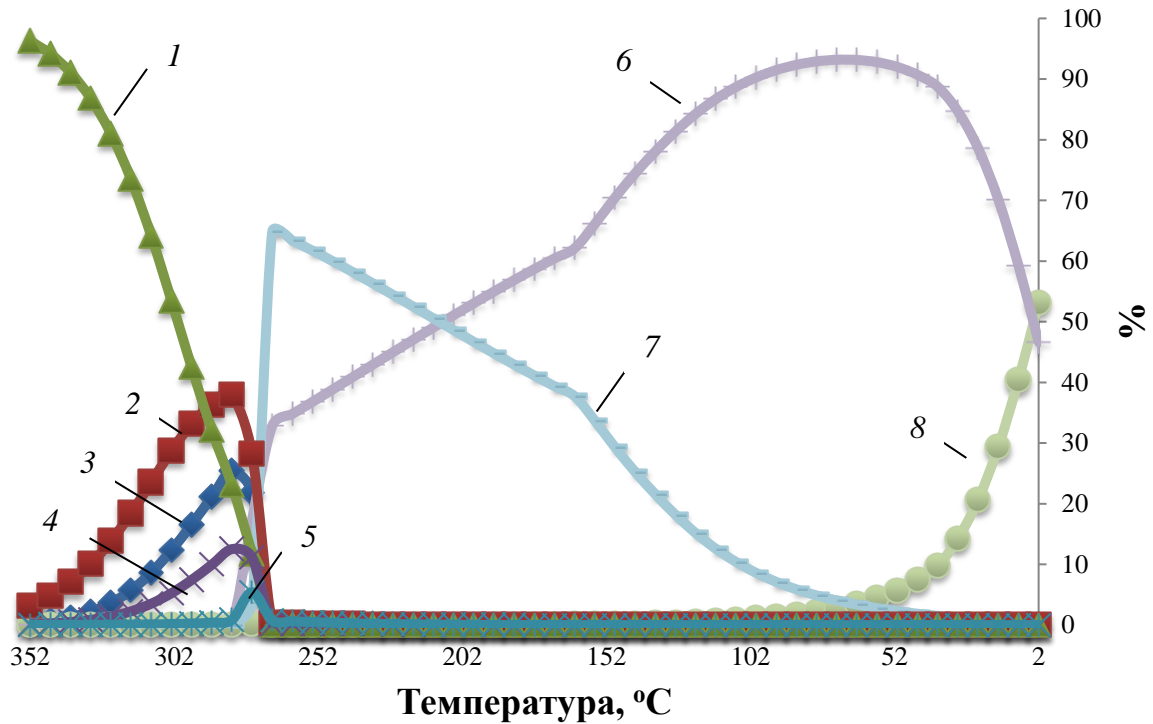


Рисунок 50 - Изменение соотношений основных форм водной миграции железа в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой (проба №2): 1 –  $\text{FeCl}_2^0$ , 2 –  $\text{FeCl}^+$ , 3 –  $\text{Fe}^{2+}$ , 4 –  $\text{FeSO}_4^0$ , 5 –  $\text{FeOH}^+$ , 6 –  $\text{HFeO}_2^0$ , 7 –  $\text{FeO}_2^-$ , 8 –  $\text{FeO}^+$

В данном случае зона перехода от режима «восходящего» плюма на «латеральный» плюм иллюстрируется более наглядно. Резкое понижение содержания хлоридных комплексов связана с изменением окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий, а также сопровождается выпадением сульфидов из раствора.

Среди второстепенных форм миграции железа представлены оксидный и гидроксидные комплексы ( $\text{Fe}^{2+}$  (в менее минерализованных растворах),  $\text{FeO}^0$ , 2 –  $\text{HFeO}_2^-$ , 3 –  $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ , 4 –  $\text{FeOH}^{2+}$ ). Большая часть которых находится на интервале температур около 220-270 °C (рисунок 52).

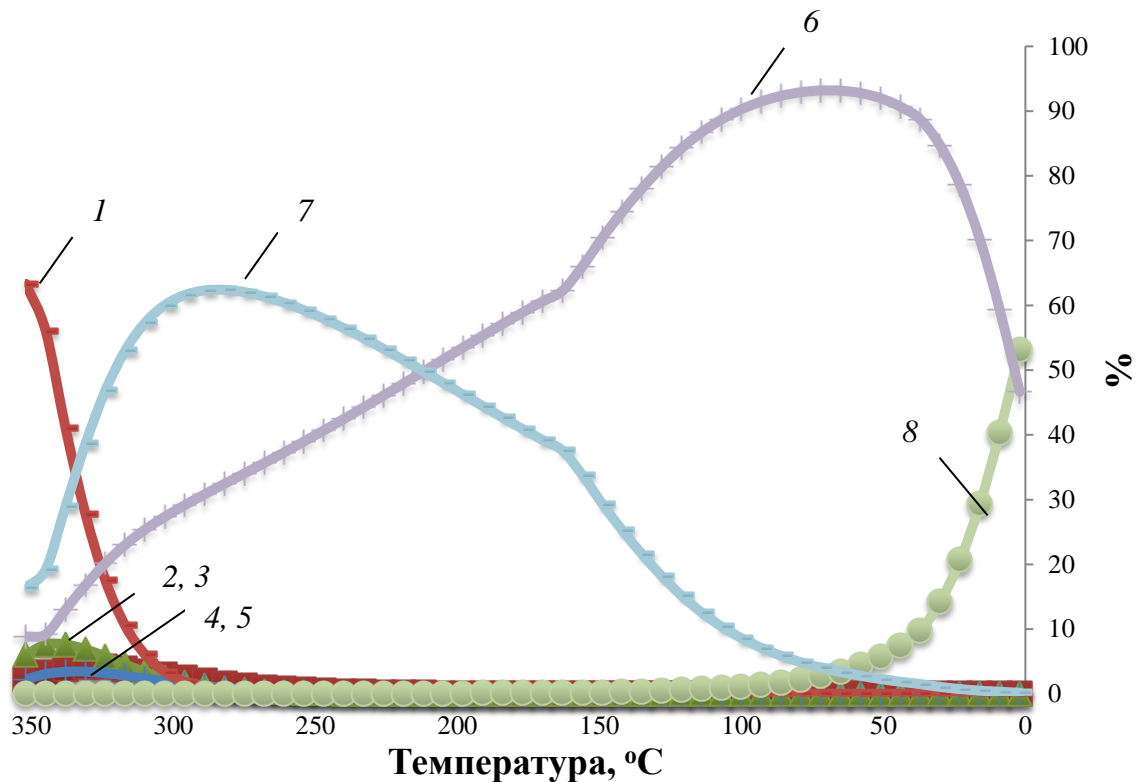


Рисунок 51 - Изменение соотношений основных форм водной миграции железа в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой (проба №4): 1 – FeCl<sub>2</sub><sup>0</sup>, 2 – FeO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 3 – FeO<sup>0</sup>, 4 – FeCl<sup>+</sup>, 5 – FeOH<sup>+</sup>, 6 – HFeO<sub>2</sub><sup>0</sup>, 7 – FeO<sup>+</sup>

Влияние остальных рассматривавшихся форм переноса железа (FeCl<sub>3</sub><sup>0</sup>, FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, FeHS<sup>+</sup>, Fe(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, FeHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, FeCO<sub>3</sub><sup>0</sup>, Fe<sup>3+</sup>, FeCl<sup>2+</sup>, FeSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, FeHSO<sub>4</sub><sup>2+</sup>) ничтожно (~0%), и они отнесены к «несущественным».

Содержание железа как растворенного, так и взвешенного может быть использовано в качестве поискового индикатора, так как его содержание, согласно [20, 42], консервативно уменьшается при удалении от источника и разбавлении гидротермального раствора океаническими водами. Результаты моделирования показывают сложное поведение растворенного железа в гидротермальных растворах — как в высокотемпературной, так и в зоне латерального плюма железо образует оксидные и гидроксидные комплексы, что несомненно осложняет интерпретацию гидрогеохимических данных.

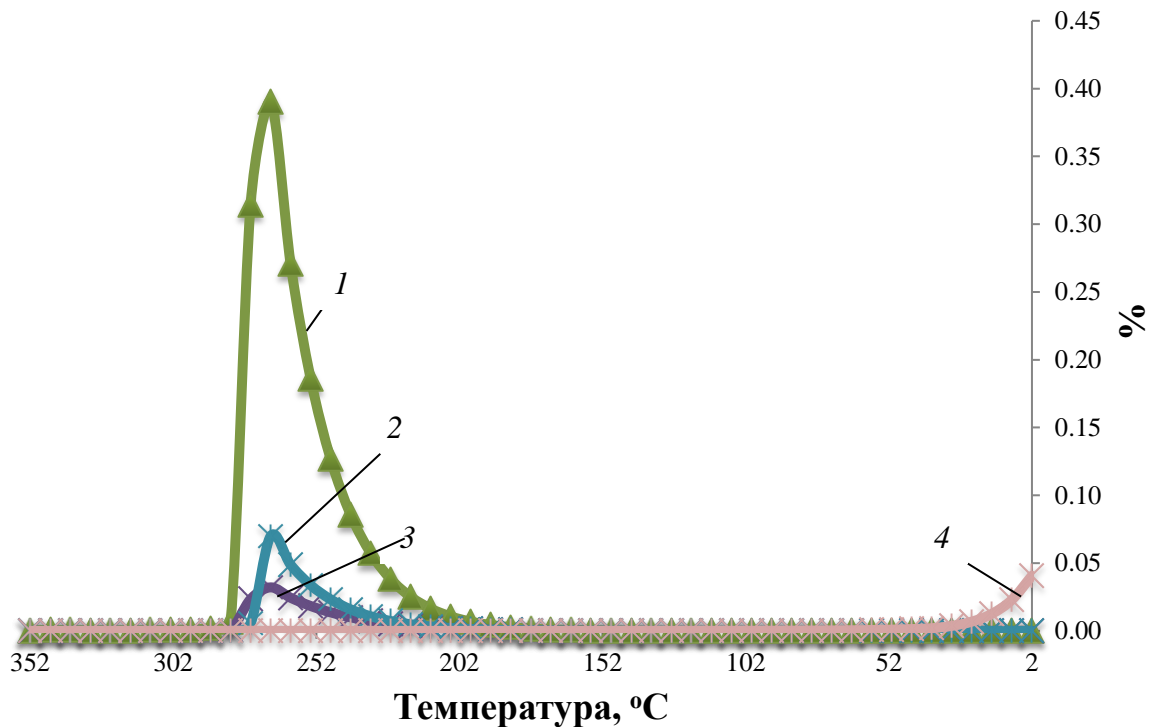


Рисунок 52 - Изменение соотношений второстепенных форм водной миграции железа в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой: 1 –  $\text{FeO}^0$ , 2 –  $\text{HFeO}_2^-$ , 3 –  $\text{Fe(OH)}_2^0$ , 4 –  $\text{FeOH}^{2+}$

### Цинк

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что преобладающими формами миграции цинка в плюме являются  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ , 2 –  $\text{ZnCl}^+$ , 3 –  $\text{ZnCl}_2^0$ , 4 –  $\text{ZnOH}^+$ , 5 –  $\text{Zn}^{2+}$ , 6 –  $\text{ZnSO}_4^0$  (рисунок 53).

Граница между зоной доминирования хлоридных комплексов и смешанных форм также как и по результатам моделирования миграции цинка фиксируется на температурах близких к  $270^\circ\text{C}$ . Отмечается резкое преобладание свободной формы переноса при максимальном разбавлении.

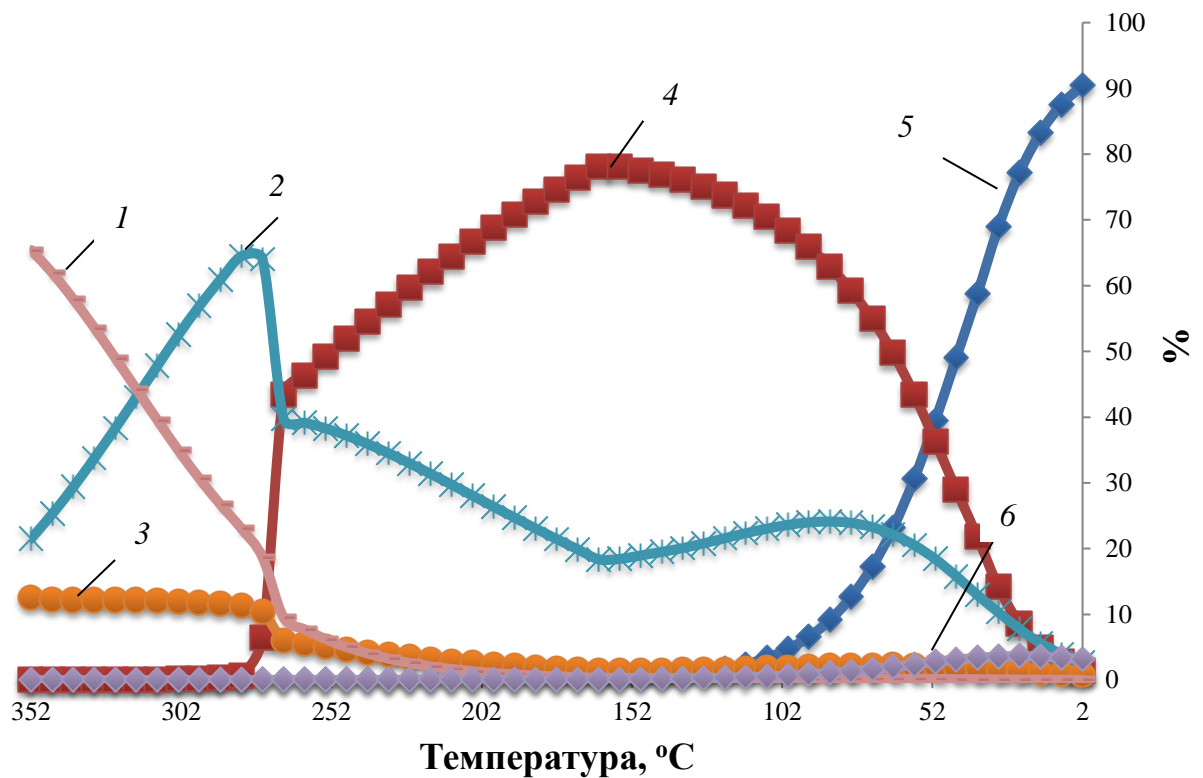


Рисунок 53 - Изменение соотношений основных форм водной миграции цинка в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой: 1 –  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ , 2 –  $\text{ZnCl}^+$ , 3 –  $\text{ZnCl}_2^0$ , 4 –  $\text{ZnOH}^+$ , 5 –  $\text{Zn}^{2+}$ , 6 –  $\text{ZnSO}_4^0$

Среди второстепенных форм миграции цинка наблюдаются смешанные комплексы ( $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{ZnO}^0$ ,  $\text{ZnSO}_4^0$ ,  $\text{ZnCO}_3^0$ ,  $\text{ZnHCO}_3^+$ ) (рисунок 54).

Влияние остальных рассматривавшихся форм переноса цинка ( $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{ZnHS}^+$ ,  $\text{ZnHSO}_4^+$ ,  $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2^0$ ) ничтожно ( $\sim 0\%$ ), и они отнесены к «несущественным»,

Как видно из рисунка № 55 влияние минерализации на результаты моделирования сказывается только в высокотемпературной зоне. Нет резкого перехода между двумя областями диаграммы.

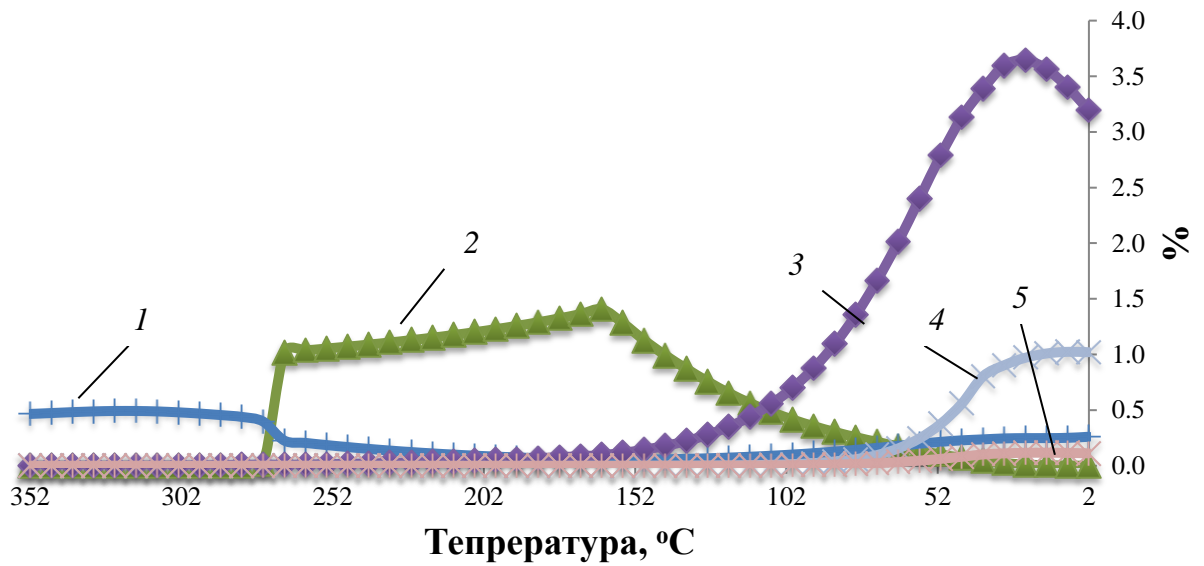


Рисунок 54 - Изменение соотношений второстепенных форм водной миграции цинка в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой: 1 –  $\text{ZnCl}_3^-$ , 2 –  $\text{ZnO}^0$ , 3 –  $\text{ZnSO}_4^0$ , 4 –  $\text{ZnCO}_3^0$ , 5 –  $\text{ZnHCO}_3^+$ .

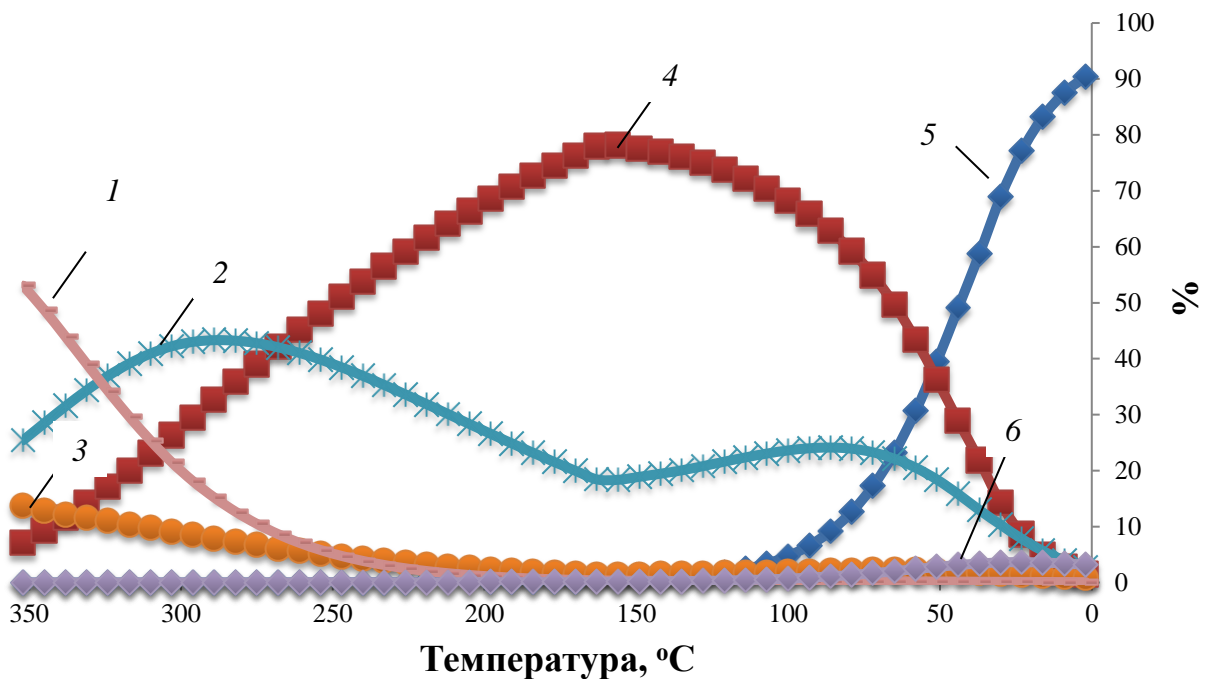


Рисунок 55 - Изменение соотношений основных форм водной миграции цинка в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой (проба №4): 1 –  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ , 2 –  $\text{ZnCl}^+$ , 3 –  $\text{ZnCl}_2^0$ , 4 –  $\text{ZnOH}^+$ , 5 –  $\text{Zn}^{2+}$ , 6 –  $\text{ZnSO}_4^0$

## Медь

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что преобладающими формами миграции меди в плюме являются большое количество комплексов, в первую очередь хлоридных:  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $2 - \text{CuCl}_3^{2-}$ ,  $3 - \text{CuCl}^0$ ,  $4 - \text{CuO}^0$ ,  $5 - \text{CuCO}_3^0$ ,  $6 - \text{Cu}^{2+}$ ,  $7 - \text{CuCl}^+$ ,  $8 - \text{CuOH}^+$  (рисунок 56).

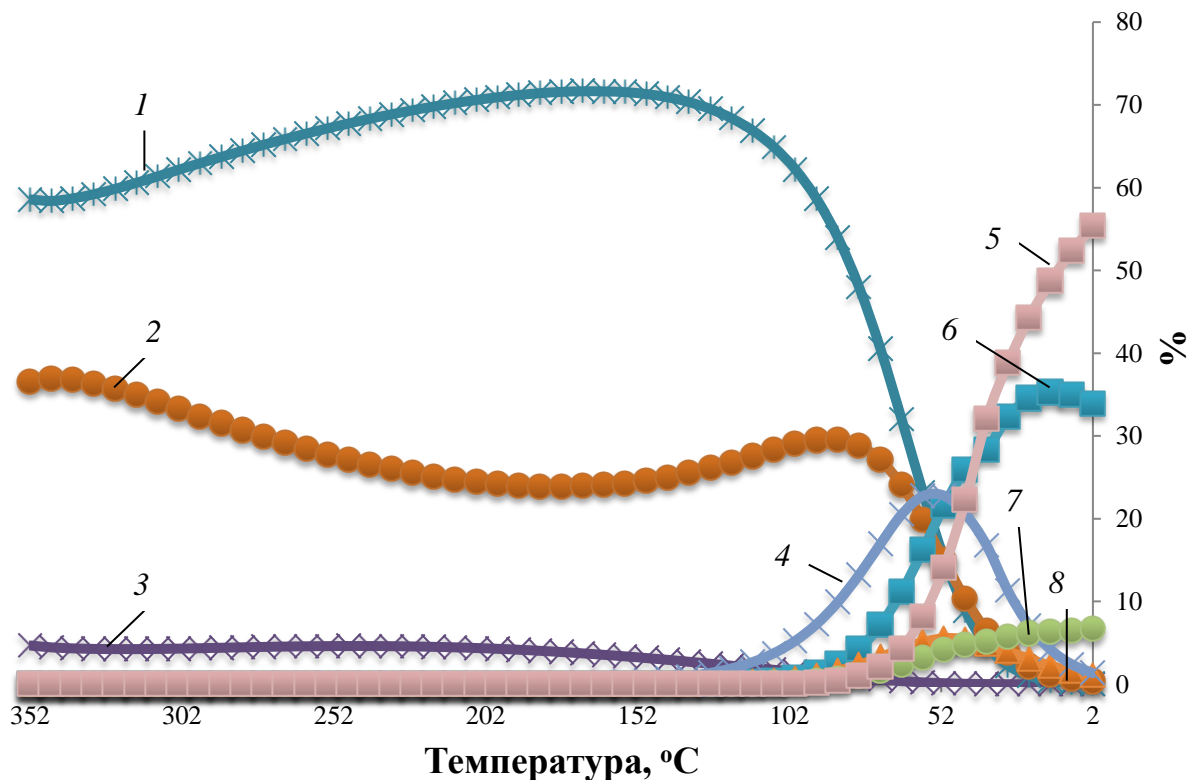


Рисунок 56 - Изменение соотношений основных форм водной миграции меди в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой:  $1 - \text{CuCl}_2^-$ ,  $2 - \text{CuCl}_3^{2-}$ ,  $3 - \text{CuCl}^0$ ,  $4 - \text{CuO}^0$ ,  $5 - \text{CuCO}_3^0$ ,  $6 - \text{Cu}^{2+}$ ,  $7 - \text{CuCl}^+$ ,  $8 - \text{CuOH}^+$

При этом снижение концентрации хлоридных комплексов наблюдается в районе  $50^\circ\text{C}$ . Максимальная степень разбавления растворов характеризуется повышенным содержанием карбонатного комплекса (до 55%).

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

Второстепенные комплексы представлены  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{CuSO}_4^0$ ,  $\text{CuCl}_2^0$ ,  $\text{CuHCO}_3^+$ . Наибольшая концентрация второстепенных комплексов наблюдается у свободной формы и у сульфатной. Сульфатный комплекс присутствует в количестве (1,6%) при больших степенях разбавления (начиная приблизительно со  $100^\circ\text{C}$ ), тогда как свободная форма достигает максимум 0,6% в зоне повышенных температур.

Влияние остальных рассматривавшихся форм переноса железа ( $\text{CuOH}^0$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{CuHS}^0$ ,  $\text{CuSO}_4^-$ ,  $\text{CuCO}_3^-$ ,  $\text{CuHCO}_3^0$ ,  $\text{CuO}_2^{2-}$ ,  $\text{CuCl}_3^-$ ,  $\text{CuHS}^+$ ) ничтожно ( $\sim 0\%$ ), и они отнесены к «несущественным» (рисунок 57).

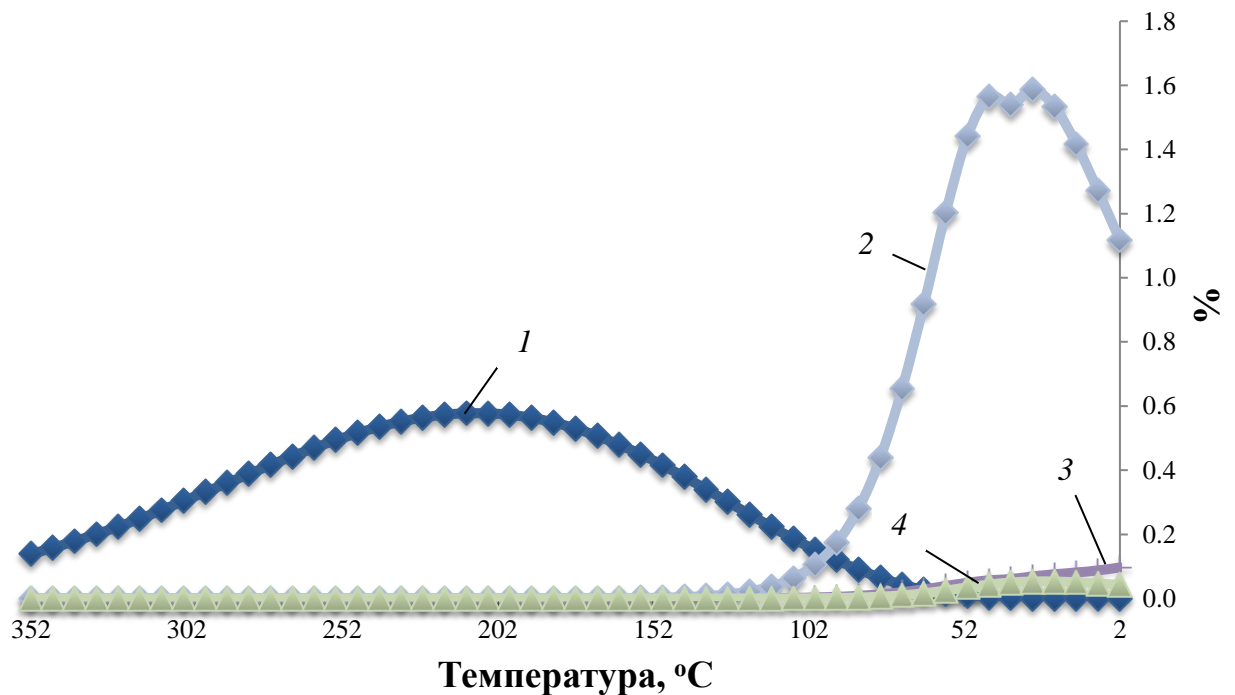


Рисунок 57 - Изменение соотношений второстепенных форм водной миграции меди в гидротермальном плюме с изменением температуры и степени разбавления флюида морской водой: 1 –  $\text{Cu}^+$ , 2 –  $\text{CuSO}_4^0$ , 3 –  $\text{CuCl}_2^0$ , 4 –  $\text{CuHCO}_3^+$

Таким образом, согласно результатам термодинамического моделирования в качестве поисковых индикаторов наиболее

перспективными комплексами являются:  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $FeO^+$ ,  $HFeO_2^0$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $CuCO_3^0$ , которые наиболее характерны в области сильного разбавления.

### **Выводы**

1) Для корректного моделирования процессов смешения гидротермальных растворов с морскими водами недостаточно использовать методы расчетов комплексных форм для одного элемента без учета влияния других компонентов раствора на равновесие.

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

3) 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°C) с доминированием переноса в виде свободного двухвалентного иона. Влияние минерализации на соотношения основных форм миграции марганца отсутствует

4) В геохимической структуре плюма было выделено две зоны миграции железа: 1) высоких температур (350-275°C) с преобладанием хлоридных комплексов; 2) низких температур (275-2°C) 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 выражено. В зоне сильного разбавления результаты сопоставимы.

5) 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°C. 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 до смешанных более плавный.

6) 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°C. Максимальная степень разбавления растворов характеризуется повышенным содержанием карбонатного комплекса (до 55%). В случае меди влияние минерализации на соотношение форм миграции никак не выражено.

7) Согласно результатам термодинамического моделирования в качестве поисковых индикаторов наиболее перспективными комплексами являются:  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $FeO^+$ ,  $HFeO_2^0$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $CuCO_3^0$ , которые наиболее характерны в области сильного разбавления.

## **Глава 6 Гидрогеохимические поиски скоплений сульфидных руд в пределах Российского заявочного участка САХ**

### **6.1 Гидрогеохимические и гидрофизические поисковые признаки**

При проведении исследований гидротермальных ореолов рассеяния измерение ключевых физико-химических параметров происходит *in situ*. Происходит это с помощью специальных зондирующих комплексов, предназначенных для измерения гидростатического давления, температуры, удельной электропроводности, мутности, а также гидрохимического опробования. Наиболее часто используемые комплексы - «Розетт», «Карусель», а также SBE 911 plus (рисунок 58). Последний начал активно применяться в последние годы. Он состоит из погружаемого устройства STD SBE 9plus и бортового блока DU SBE 11plus, а также кассетного пробоотборника SBE 32 Carousel, укомплектованного 12 пятилитровыми батометрами. [48] Измерение физико-химических параметров производится во время буксировки зондировочных комплексов вдоль разведочного профиля, изменяя их положение относительно океанического дна. В иностранной литературе оно получило название «tow-yo» (рисунок 59). [42]. Благодаря этому, определение параметров производится не дискретно, а непрерывно как по вертикали, так и по горизонтали. Это дает возможность для создания 3-х мерных моделей распространения различных аномалий в водных толщах.

Положение погружаемого блока происходит по двум режимам с помощью системы подводной навигации «Сигма-1001»: «короткой» и «длинной» базы. В первом случае на расстоянии 50-100 м над спускаемым аппаратом устанавливается ретранслятор, который несколько раз в минуту посылает акустический сигнал, с помощью чего определяется местоположение аппарата, с точностью 1-2% от длины троса.

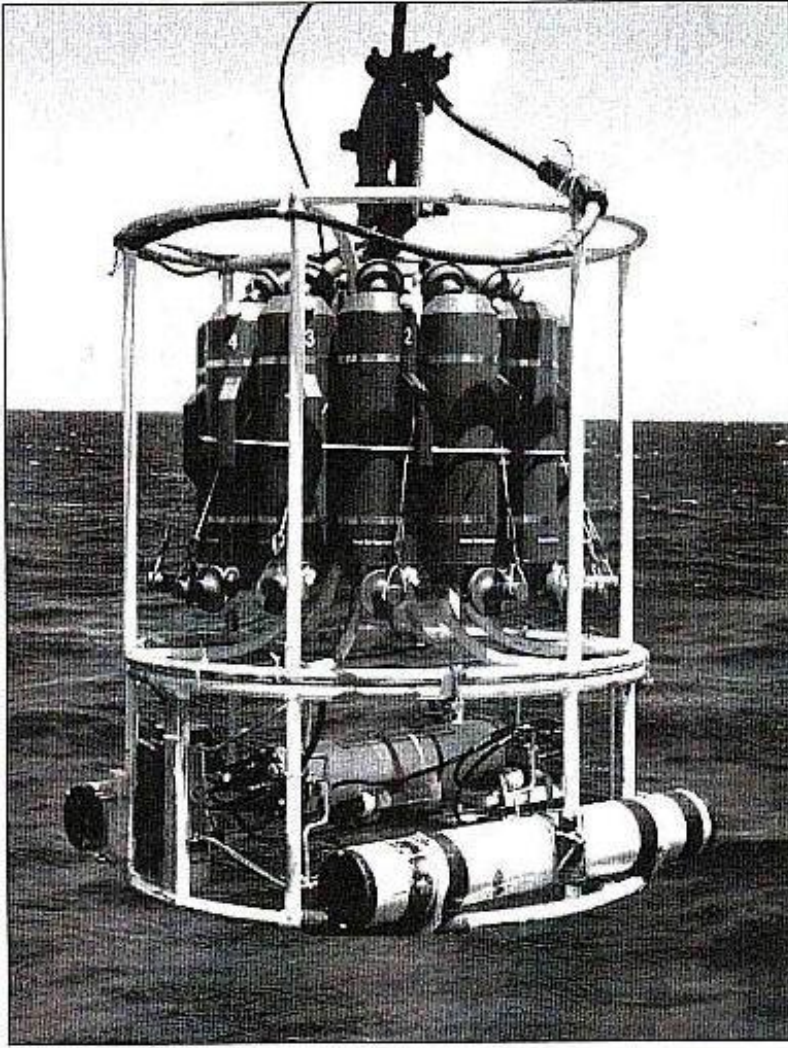


Рисунок 58 - Погружаемый блок CTD SBE 9plus

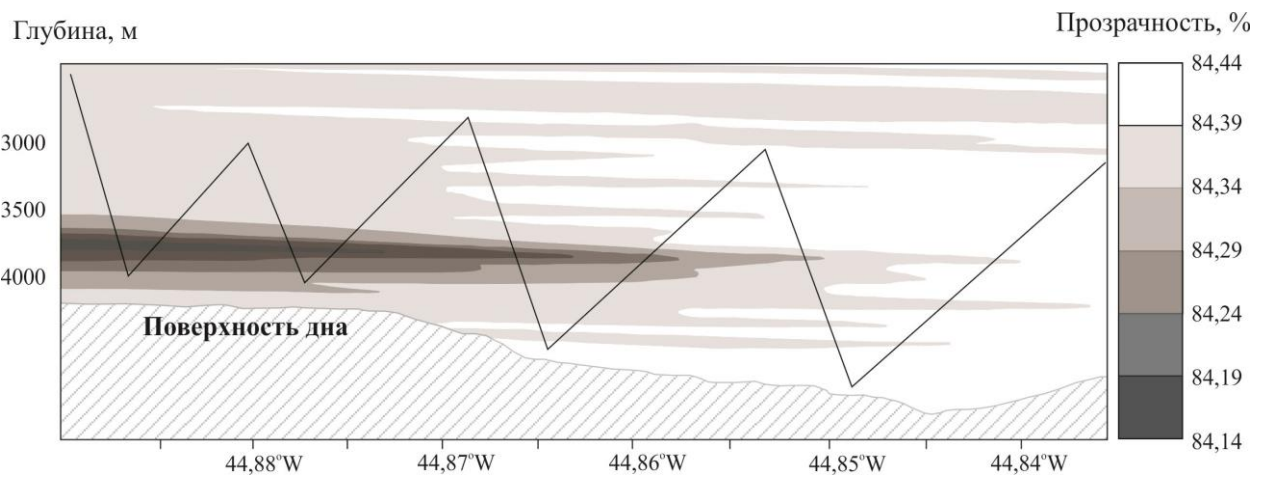


Рисунок 59 - Зондировочный профиль «tow-yo»

Используя режим короткого троса достигается более высокая точность – 0,5 %, в связи с использованием дополнительно несколько маяков-ответчиков, постоянно обменивающих сигналом с ретранслятором. [48]

Многолетний опыт исследований в океане показывает, что наиболее надежным поисковым показателем является параметр мутности, фиксирующий оптические аномалии, создаваемые взвесями, преимущественно гидроксидами железа и оксидами марганца. Повышенная мутность гидротермальных плюмов обусловлена высоким содержанием тонкодисперсных сульфидных минералов в нижней части восходящего плюма (преимущественно пирротина). Более низкотемпературные источники, образующие серые и белые дымы, как правило, служат источником накопления не сульфидных минеральных ассоциаций из таких минералов, как оксигидроксиды Fe и Mn, сульфаты Ca и Ba, а также аморфного кремнезема.

Хлорид-ион, а также натрий играют главные роли в формировании химического состава гидротермальных плюмов, помимо Ca, Fe, Mn, Zn. Так, в частности, они формируют как положительные, так и отрицательные аномалии солености в придонных водах океана [48]

Фиксация участков гидротермальной деятельности также может происходить по участкам повышенных температур. Об этом свидетельствуют данные по исследованию придонных вод в районе 10-13° с.ш. ВТП. [48]

Для определения величины потоков, а также для сбора осадочного материала могут быть использованы седиментационные ловушки. К неоспоримым достоинствам этого метода можно отнести возможность собирать достаточные количества вещества для детальных минералогических и химических исследований. [42]

При выборе геохимических поисковых индикаторов важным моментом является их устойчивость. Наиболее устойчивы химически инертные индикаторы, например, гелий, аномалия которого может распространяться на расстояния до 2 км от источника. Изучение гидротерм Океана, в том числе и

прямое, показало изменчивость состава рудоносных растворов во времени. Поэтому становится понятно, что разово определенных различных параметров и концентраций химических элементов недостаточно для корректного моделирования гидротермальных процессов. Необходимо ввести 4-ую координату – время, что требует организации геохимического мониторинга.

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 (рисунки 60, 61 ) [83].

Основными элементами данных обсерваторий являются различные буйковые конструкции, глайдеры и зондировочные комплексы, работающие в автоматическом режиме. Они оснащены большим количеством аппаратуры (36 видов), направленной на измерение химических, физических и биологических свойств среды.

В практике отечественных исследований подобные измерительные комплексы не применяются. Хотя, очевидно, что для детального изучения процессов, происходящих в пределах активных гидротермальных полей, отрывистых единичных измерений недостаточно. Измерения *in situ* проводятся только в процессе зондирования водной толщи во время буксировки специальных комплексов. Так, в частности, в результате буксировки комплекса «Рифт» на гидротермальном поле Логачев были зафиксированы структуры геофизических полей во всплывающем плюме. [48]

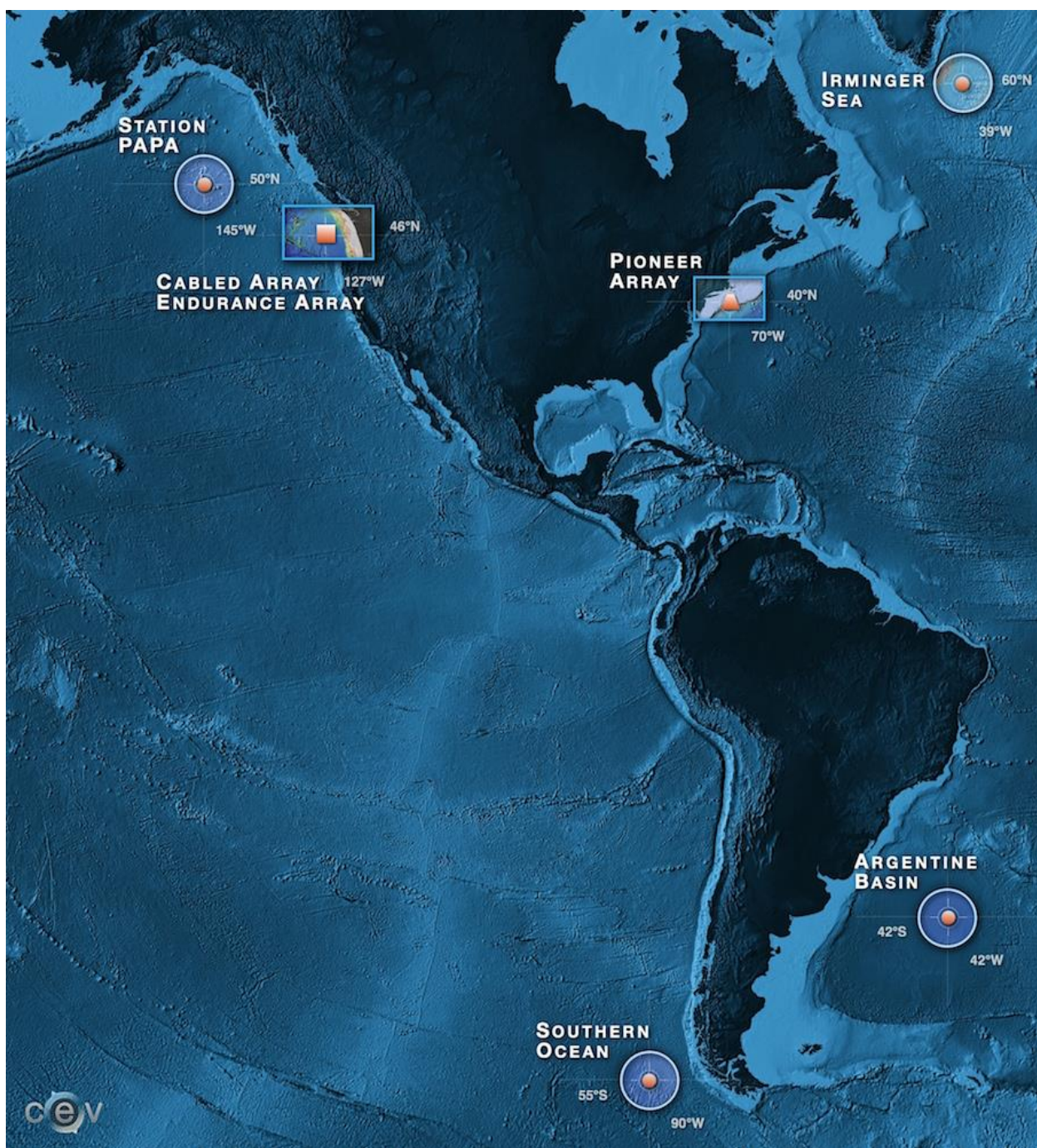


Рисунок 60 - Схема расположения подводных обсерваторий программы ООИ [83]

Анализ имеющихся сведений по результатам проведенных исследований мирового и российского научных сообществ говорит о том, что участком для организации глубоководной океанской обсерватории на Российском заявочном участке могло бы стать гидротермальное поле Логачев.

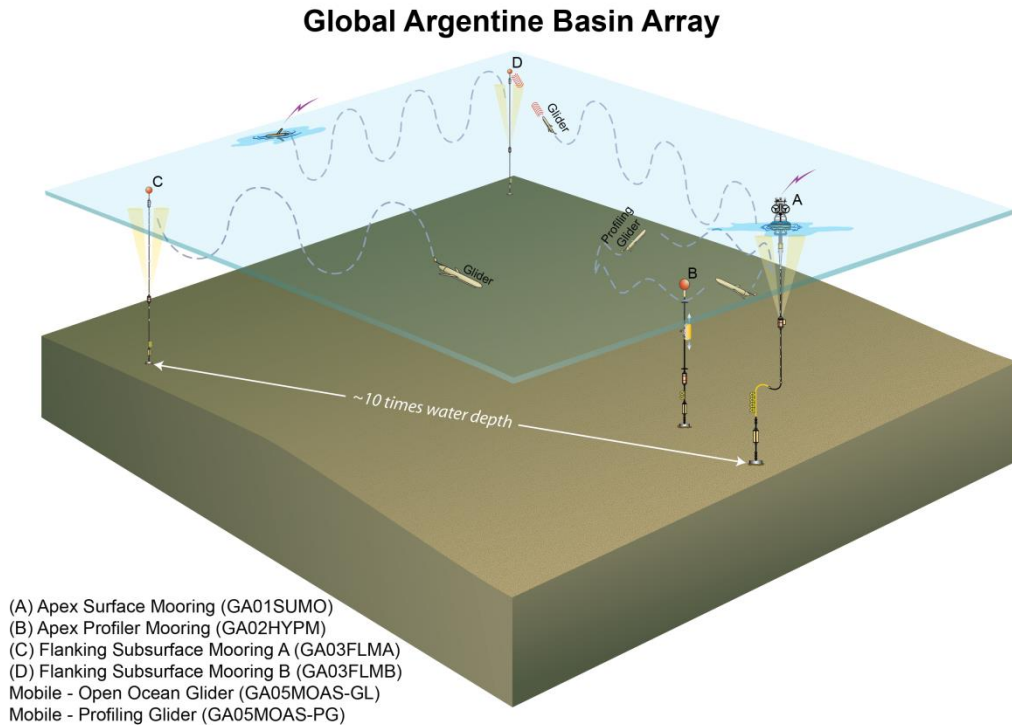


Рисунок 61 - Схема расположения буйковых станций, а также траектории движения зондировочных глайдеров на участке Global Argentine Basin [83]

## 6.2 Ион-селективные электроды. Виды, принципы действия

Измерение химических параметров водной толщи, а также концентрации отдельных элементов *in situ* происходит с помощью специальных датчиков, работающих на принципе ионометрии.

Ионометрия, как один из методов физико-химического анализа растворов, активно развивается с 70-х годов XX века. В основе данного метода лежит использование различных ионоселективных электродов. Они представляют собой электрохимические электроды, равновесный потенциал которых в растворе электролита, содержащем определенные ионы, зависит от концентрации этих ионов. Потенциометрический метод анализа основан на

использовании зависимости электрического сигнала (потенциала) измерительного электрода, от состава анализируемого раствора. В идеальном случае измерительный электрод избирательно реагирует на определенный ион (или группу ионов), а его потенциал зависит от содержания этих ионов в растворе и подчиняется уравнению Нернста.

$$E = E_0 + S \lg a,$$

Где  $E$  - электродный потенциал,  $E_0$  - стандартный электродный потенциал,  $a$  - активность анализируемых ионов в растворе,  $S$  - крутизна электродной функции, равная  $2,3 \frac{RT}{nF}$ ;  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - абсолютная температура,  $F$  - постоянная Фарадея, число электронов участвующих в процессе.

Главный элемент конструкции ионоселективных электродов - ионочувствительные мембраны, проницаемые для конкретного типа ионов, что позволяет проводить высокоселективного определения. С помощью мембран разделяются внутренний раствор с постоянной концентрацией определяемого иона и исследуемый раствор. К тому же мембраны служат средством электролитического контакта между растворами. [26]

Подобные мембраны могут производиться из различных электродноактивных материалов:

- 1) моно- и поликристаллы;
- 2) жидкие и твердые иониты;
- 3) природные и синтетические циклические и ациклические органические соединения.

Привлекательной особенностью ионометрии являются относительная простота и дешевизна необходимой аппаратуры, а также высокая экспрессность анализа, что, несомненно, способствует распространению метода.

На данный момент разработано достаточное количество ион-селективных электродов, предназначенных для определения различных

ионов. Так, например, среди электродов с твердой мембраной выделяются лантанфторидный, сульфидсеребряный, галогенсеребряный, ряд электродов на основе сульфидов некоторых двузарядных металлов и др. Твердые мембраны изготавливаются из смеси твердых кристаллических веществ, одно из которых представляет собой исследуемое вещество. Определяемое вещество либо само участвует в переносе заряда, либо контролирует концентрацию переносящих заряды ионов через равновесное произведение растворимости у поверхности мембраны.

Среди стеклянных электродов можно выделить ион-селективные электроды, предназначенные для определения ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др. Электроды с жидкими мембранами подразделяются на две группы:

1) электроды на основе жидких катионов (кальций-селективный электрод, электроды на основе дитизонатов -  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ; и др.);

2) электроды на основе жидких анионов (нитрат-селективный, фосфат-селективный электроды и др.).

Также выделяются газовые электроды, предназначенные для определения различных газов, и ферментные электроды (ферментный электрод для определения глюкозы).

При выборе того или иного ион-селективного электрода следует принять во внимание множество факторов, которые могут повлиять на корректность его использования в конкретных условиях. В первую очередь, необходимо учитывать параметры исследуемой среды: диапазон концентраций анализируемого иона; температуру и диапазон ее изменения; наличие мешающих ионов; наличие веществ, агрессивных к материалу электрода; ограничения на объем пробы; физическое состояние анализируемого материала

Важным моментом при выборе ион-селективного электрода является принцип его действия.

Метод прямой потенциометрии достаточно прост и быстр в проведении. Его суть заключается в установлении зависимости потенциала измерительного электрода от концентрации раствора и последующим ее использованием для анализа растворов неизвестной концентрации. Точность измерений во многом зависит от заданной крутизны электродной функции. Реальная крутизна электродной функции обычно равна или несколько ниже теоретического значения, превышение ее над теоретической величиной чаще всего говорит об ошибке эксперимента. При этом, при длительном использовании ион-селективного электрода наблюдается постепенное понижение крутизны электродной функции [39]. В результате анализа растворов с помощью электродов, основанных на методе прямой потенциометрии, будут получены активности ионов. Это единственный метод прямого определения активности ионов в растворах. В результате чего, может возникнуть проблема пересчета активностей на концентрации. Для того, чтобы избежать дополнительных погрешностей, возникающих при пересчете активностей, был предложен метод, в котором в калибровочные и анализируемые растворы вводится индифферентный электролит, что позволяет выполнить калибровку и последующий анализ в единицах концентрации. [39]

Метод потенциометрического титрования является гораздо более сложным и трудоемким методом. Его суть заключается в проведении определенной химической реакции, параллельно анализируя раствор ионоселективным электродом. Проводимые реакции могут быть различными: нейтрализация, осаждение, комплексообразование, а также окислительно-восстановительная. Расчет концентрации анализируемого вещества производится на основании объемов и концентраций, участвующих в реакции растворов, при этом электрод предназначен для установления точки эквивалентности.

К недостаткам метода следует отнести невозможность его применения для непрерывного контроля, а так же то, что в ряде случаев им нельзя определять малые концентрации.

Методы добавок предназначен в первую очередь для определения малых концентраций, лежащих на пределе линейности электродной характеристики, а иногда и ниже. В случае присутствия избытка комплексообразующих агентов данный метод является единственным методом, пригодным для определения общей концентрации ионов, входящих в состав комплексов. [39]

Для измерения активности выделяются 4 вида сенсоров, различающихся по принципам действия: хроматографии и спектрометрии, электрохимические сенсоры; масс-сенсоры и оптические. Так, например, метод хроматографии основан на разделении растворов с помощью просачивания исследуемы комплексов через селективно адсорбирующую среду, с последующим определением необходимого компонента. Электрохимический метод предполагает использование сенсоров, которые фиксируют изменение сигнала, возникающее при пропускании тока между двумя электродами, опущенными в исследуемый раствор. Принцип работы масс-сенсоров основан на анализе изменения массы поверхности сенсора в течение их взаимодействия с исследуемым раствором. Оптические сенсоры улавливают изменение в видимом спектре излучения, а также в интенсивности других электромагнитных излучений в процессе их взаимодействия с исследуемыми растворами. К тому же данные методы анализа растворов могут комбинироваться, как например, в случае, когда работа масс-сенсора зависит или от электрического воздействия, либо от результатов оптического исследования.

Если рассматривать возможность использования ион-селективных электродов при исследовании придонных вод Океана, становится очевидным, что для измерений *in situ* наиболее простым вариантом является использование электродов, основанных на методе прямой потенциометрии. В

качестве материала мембраны следует выбрать стеклянные, кристаллические или с ПВХ мембранами (таблица 4), так как использование остальных типов мембран затруднено в полевых условиях, на больших глубинах.

Таблица 4 - Типичные характеристики ион-селективных электродов различных производителей

	Тип	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Условия проведения измерений		Содержания определяемых компонентов в морской воде, моль/л [76]	Содержания определяемых компонентов гидротермальных растворов, моль/л [76, 87]
			°C	pH		
pH	Стеклянный	0-14	0-100		7,8	3,3 - 3,9
Fe	Стеклянный	$10^{-6}$ - $10^{-1}$	0-80	0-2	$<10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$ -0,002
K	ПВХ-мембранный	$10^{-6}$ -1	0-40	1-9	0,0098	0,022-0,033
Li	Стеклянный	$10^{-4}$ -1	0-60	7-14	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$ - $0,5 \cdot 10^{-3}$
Cu	Кристаллический	$10^{-7}$ -1	0-80	2-7	$7 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-7}$ - $5,4 \cdot 10^{-5}$
Cu	Стеклянный	$10^{-7}$ -1	0-80	0-7	$7 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-7}$ - $5,4 \cdot 10^{-5}$
Na	Стеклянный	$3 \cdot 10^{-8}$ -3	0-100	3-13	0,464	0,38-0,43
S	Кристаллический	$10^{-7}$ -1	0-80	12-14	0,282	$1,5 \cdot 10^{-3}$ - $8,0 \cdot 10^{-3}$
S	Стеклянный	$10^{-6}$ - $10^{-1}$	0-80	12-14	0,282	$1,5 \cdot 10^{-3}$ - $8,0 \cdot 10^{-3}$
Zn	ПВХ-мембранный	$10^{-6}$ - $10^{-1}$	10-40	2-8	$10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$ - $38,9 \cdot 10^{-3}$
Mn	Нет сведений	$>10^{-6}$	Нет свед.	Нет свед.	$<10^{-9}$	$0,03 \cdot 10^{-3}$ - $0,31 \cdot 10^{-3}$

Несмотря на высокие температуры разгружающихся растворов (до  $352^{\circ}\text{C}$ ), в результате их активного смешения холодными морскими водами, температура результирующих растворов вблизи источников (в пределах нескольких метров) становится близкой температуре вмещающих вод ( $2^{\circ}\text{C}$ ). Таким образом, температурный фактор не оказывает особого влияния на возможность использования ион-селективных электродов. Высокие давления (около 30 МПа) могут внести погрешности в измерения. Практика использования измерительных датчиков, как в частности, при попытке применения марганец селективных электродов *in situ* показывает, что экстремальные глубоководные условия нарушают работу электродов. С другой стороны при разведке гидротермальных полей, в том числе и

гидротермального поля Логачев, широко используются измерения аномалий естественного электрического поля, редокс-потенциала и концентрации сульфидной серы, которые показывают работоспособность в данных условиях.

Из таблицы № 4 видно, что концентрация большинства компонентов в морской воде меньше нижней границы диапазона измеряемых концентраций ион-селективного электрода. Поэтому фиксация данных элементов будет происходить только при присутствии гидротермальной составляющей в растворах.

Среди стеклянных электродов наибольшее распространение получили электроды для определения  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ , pH.

Естественно, возникает вопрос о возможности использования такого очевидного индикатора гидротермальной разгрузки как магний. К сожалению, существующие методы не позволяют определять значения концентраций магния в условиях придонных океанских вод *in situ* с достаточной точностью.

Определение натрий-иона нецелесообразно в связи с тем, что он неоднозначно реагирует на гидротермальный процесс, о чем свидетельствуют результаты проведенного нами регрессионного анализа (рисунок 62). Отдельные повышенные или пониженные концентрации натрия в гидротермальных растворах и плюмах не могут служить надежным индикатором гидротермальной разгрузки. Большая часть наблюдаемых значений концентраций натрия отвечает химическому составу океанских вод даже в области низких концентраций магния.

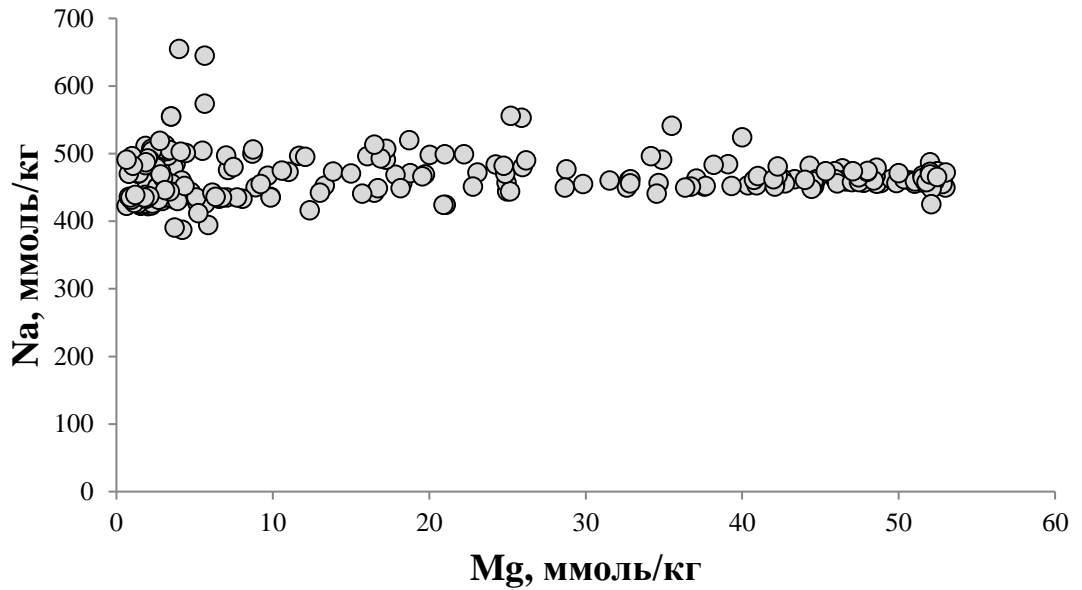


Рисунок 62 - Зависимость концентрации натрий-иона от магния по общим данным для САХ и ВТП [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

В случае с  $K^+$ ,  $Li^+$  по результатам построения регрессионных моделей можно сделать вывод о том, что данные компоненты подходят для проведения и корректной интерпретации анализов гидротермальных растворов с помощью стеклянных ион-селективных электродов, так как их концентрация возрастает при увеличении доли гидротермальной составляющей в растворах, а также рН (рисунки 63, 64).

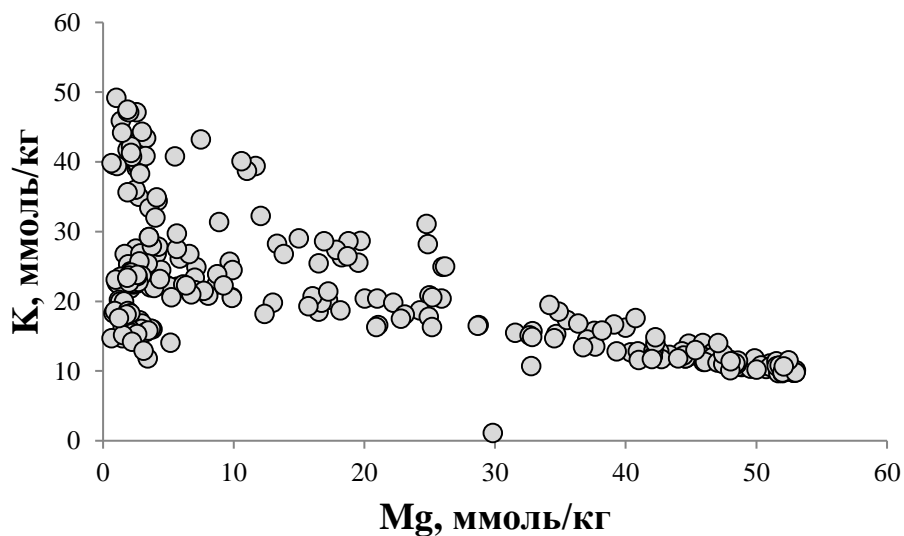


Рисунок 63 - Зависимость концентрации калия от магния по общим данным для САХ и ВТП [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

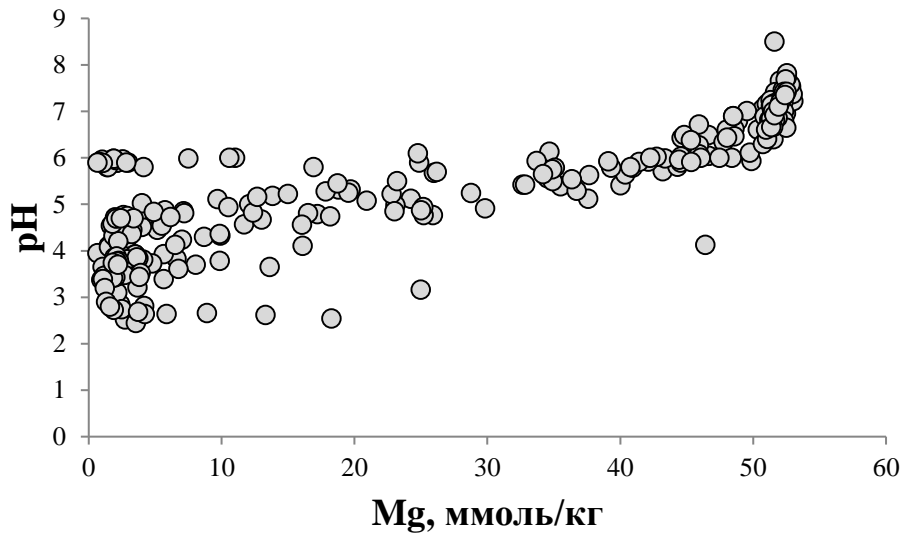


Рисунок 64 - Зависимость рН от концентрации магния общим по данным для САХ и ВТП [71, 72, 73, 74, 79, 80, 82, 84, 90, 92, 93, 94]

Среди ион-селективных электродов с твердыми мембранами наибольший интерес представляет медь-, марганец- и свинец-селективные электроды, так как они нацелены на измерение активности рудных компонентов. В качестве материала мембраны выступает прессованный порошок  $\text{Ag}_2\text{S}$  с добавлением сульфида определяемого металла, причем предел обнаружения определяется растворимостью данного сульфида.

Медь-селективный электрод работает в интервале концентраций - от насыщенных до  $10^{-7}$  М. Интервал рН в котором могут функционировать электроды лежит в области (0)2-7.

Повышенные концентрации хлорид-иона в достаточной степени влияют на работу электрода – увеличение времени отклика электрода со временем, в результате образования осадка на поверхности мембраны.

Концентрационный интервал характерный для свинец-селективного электрода -  $10^0$ - $10^{-7}$  М. Высокое содержание ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к нарушению  $\text{Pb}^{2+}$ -функции электрода. Таким образом, использовать данный электрод вблизи источника не представляется возможным, в связи с повышенными содержаниями железа в гидротермальных растворах.

Разработка большинства существующих ион-селективных электродов проводилась для использования их в условиях, отличных от глубоководных условий областей гидротермальной активности, характеризующихся повышенными температурой и давлениями. На данный момент ведется активная разработка, а также ввод в эксплуатацию аппаратуры для измерения ряда параметров в придонных водах Океана. Одним из таких устройств является разработанный японскими исследователями марганец-селективный электрод GAMOS-IV, который показал свою эффективность при температурах около 16°C и на глубине около 1300 м. Это обусловлено более сложной конструкцией прибора, содержащим в себе устройство для порционного отбора флюида, а также анализатором для фиксации хемоллюминесцентного излучения, посредством которого определяется концентрация марганца. [75]

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, при организации геохимического мониторинга становится важным ориентироваться на результаты термодинамического моделирования и на созданные миграционные модели химических компонентов.

Проведенное моделирование показало, что рудные компоненты мигрируют в зоне максимального разбавления в виде  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $FeO^+$ ,  $HFeO_2^0$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $CuCO_3^0$ . Из этого следует, что измерение железа и меди ион-селективными электродами *in situ* может быть осложнено присутствием комплексных частиц в растворах. При высоком разбавлении среди форм миграции марганца и цинка начинает доминировать свободная форма переноса, что создает условия для их фиксации.

## Выводы

1) На данный момент существует обширный комплекс методов для поисков зон активного рудообразования на дне Океана. Несмотря на это, стоит необходимость совершенствования гидрогеохимических и гидрофизических методов поисков, что вызвано сложным строением придонных вод в данных зонах.

2) Использование метода ионометрии в виде анализа придонных вод ион-селективными электродами, может дать возможность определения ряда компонентов гидротермальных растворов *in situ*. Выявленные математические зависимости между компонентами могут позволить использовать их для прогнозирования концентрации этих компонентов при определении одного из них ион-селективным электродом.

3) Экстремальные придонные условия предопределяют необходимость совершенствования конструкций ион-селективных электродов, в том числе ориентируясь и на миграционную модель химических компонентов.

4) 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.

## Заключение

Проведенное исследование позволило сделать следующие выводы.

1) Статистическое моделирование с использованием всех доступных на сегодняшний день данных показало, что в зоне разгрузки флюидов проявляется тенденция формирования растворов как с повышенной минерализацией, так и распресненных. Причинами служат процессы смешения гидротермальных растворов с океаническими водами, гидратация пород коры и фазовая сепарации 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.

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

б) 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.

7) 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°C) с доминированием

переноса в виде свободного двухвалентного иона. Влияние минерализации на соотношения основных форм миграции марганца отсутствует

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

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°C. Третья зона отмечается при максимальном разбавлении, где резко преобладает свободная форма переноса.

13) 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°C. Максимальная степень разбавления растворов характеризуется повышенным содержанием карбонатного комплекса (до 55%). В случае меди влияние минерализации на соотношение форм миграции никак не выражено.

5) 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.

10) 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, химических составов растворов для корреляции  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^2\text{H}$  с такими индикаторами гидротермальной активности, как концентрации Mg, рудных компонентов, а также газов.

14) 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.

15) Использование метода ионометрии в виде анализа придонных вод ион-селективными электродами, может дать возможность определения ряда компонентов гидротермальных растворов *in situ*. Выявленные математические зависимости между компонентами могут позволить использовать их для прогнозирования концентрации этих компонентов при определении одного из них ион-селективным электродом.

16) Экстремальные придонные условия предопределяют необходимость совершенствования конструкций ион-селективных электродов, в том числе ориентируясь и на миграционную модель химических компонентов.

### Список литературы

1. Андреев С.И. Металлогения Мировой талассогенной системы / С.И. Андреев // Литосфера океанов: состав, строение, развитие, прогноз и оценка минеральных ресурсов. Сборник трудов. – СПб: ВНИИОкеангеология – 1995. – ч. 2 - С. 162-187.
2. Андреев С.И. Минеральные ресурсы Мирового океана, их потенциал и перспективы освоения / С.И. Андреев, Л.И. Аникеева // Геология и минеральные ресурсы Мирового океана. – СПб: ВНИИОкеангеология, 1995. – С. 141-158.
3. Андреев С.И. Таласохимия рудогенеза Мирового океана / С.И. Андреев – СПб., ФГУП «ВНИИОкеангеология им. Академика И.С. Грамберга», 2009. – 222 с.
4. Банникова Л.Н. Расчеты химических и изотопных равновесий в системе С-Н-О и их использование при изучении окислительно-восстановительных реакций в гидротермальных системах / Л.Н. Банникова, Д.В. Гричук, Б.Н. Рыженко // Геохимия. – М.:Наука, 1987. - N 3. – С. 416-428.
5. Богданов Ю.А. Гидротермальные рудопроявления рифтов Срединно-Атлантического хребта / Ю.А. Богданов – М., Научный мир. - 1997. – 167 с.
6. Богданов Ю.А. Исследование гидротермальных процессов океанического дна / Ю.А. Богданов// Новые идеи в океанологии. Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова. – М.:Наука - 2004. - т.2: Геология – 315-350с.
7. Булах А. Г. Расчет минеральных равновесий / А.Г. Булах, В.Г. Кривовичев. — Л.: Недра - 1985. — 183 с.
8. Вещественный состав третьего слоя океанической коры Северной Атлантики (40-51<sup>0</sup> с.ш.) / С.А. Силантьев, Б.А. Базылев, К.Д. Клитгорд и др. // Геохимия. – М.:Наука, 1992. - № 12. - С. 1415-1436.
9. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст. — М.: Изд-во Мир, 1968. — 368 с.

10. Геодинамика и рудогенез Мирового океана / С.И. Андреев, Г.Н. Старицына, Л.И. Аникеева и др. – СПб, ВНИИОкеангеология, 1999. – 172 с.
11. Гидротермальная деятельность и рудообразование в рифтовой зоне Срединно-Атлантического хребта (новые данные) / С.М. Судариков, А.М. Ашадзе, Т.В. Степанова и др. // ДАН СССР. – М.: Наука, 1990. - Т.311. № 2. – С. 440-445.
12. Гидротермальная рудоносность Атлантики / С.Г. Краснов, Г.А. Черкашов, Б.Н. Батуев и др. // Литосфера океанов: состав, строение, развитие, прогноз и оценка минеральных ресурсов. Сборник трудов. – СПб: ВНИИОкеангеология, 1995. – ч.2. - С. 197-243.
13. Гидротермальный рудогенез океанического дна / Ю.А. Богданов, А.П. Лисицын, А.М. Сагалевиц, Е.Г. Гурвич // Институт океанологии им. П.П. Ширшова. - М.: Наука, 2006. – 527 с.
14. Гричук Д.В. Оценка свободных энергий Гиббса изотопных форм соединений / Д.В. Гричук // Геохимия. – М.: Недра, 1987. - N 2. – С. 178-191.
15. Гричук Д.В. Рудные элементы в гидротермальной системе срединно-океанического хребта/ Д.В. Гричук // Геохимия. – М.: Недра, 1996. - N 7. – С. 650-672.
16. Гричук Д.В. Термодинамическая модель гидротермальной системы в океанической коре: оценка эволюции состава раствора / Д.В. Гричук, М.В. Борисов, Г.Л. Мельникова // Геология руд. месторождений. – М.: Недра, 1985. - Т. 27, № 4. - С. 3-23.
17. Гричук Д.В. Термодинамическая модель гидротермальной системы в океанической коре / Д.В. Гричук, М.В. Борисов // ДАН СССР. - 1983. - Т.270. N 2.- С. 424-427.
18. Гричук Д.В. Термодинамическая модель субмаринного колчеданного рудообразования в рециклинговой гидротермальной системе / Д.В. Гричук Д.В., Е.Е. Абрамова, А.В. Тутубалин // Геология руд. месторождений. – М.: Недра, 1998. - Т. 40, № 1. - С. 3-19.

19. Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем / Д.В. Гричук. – М.: Научный мир, 2000. – 299 с.
20. Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана / Е.Г. Гурвич. – М.: Научный мир, 1998. – 340 с.
21. Дубинин Е.П. Океанический рифтогенез / Е.П. Дубинин, С.А. Ушаков. – М.: ГЕОС, 2001. – 293 с.
22. Дубинин Е.П. Трансформные разломы океанической литосферы / Е.П. Дубинин. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 181 с.
23. 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.
24. 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.
25. Изотопно-геохимические характеристики гидротермального поля Лост Сити / Е.О. Дубинина, И.В. Чернышев, Н.С. Бортников и др. // Геохимия. – М.: Наука, 2007. – № 11. – С. 1223-1236.
26. Камман К. Работа с ионселективными электродами / К. Камман. – М.: Мир, 1980. – 285 с.
27. Кирюхин В.А. Гидрогеохимия: Учебник для вузов / В.А. Кирюхин, А.И. Коротков, С.Л. Шварцев – М.: Недра, 1993. – 384 с.

28. Кирюхин В.А. Региональная гидрогеология: Учебник для вузов / В.А. Кирюхин – СПб.: Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), 2005. - 344 с.
29. Кононов В.И. Геохимия термальных вод областей современного вулканизма (рифтовых зон и остранных дуг) / В.И. Кононов - М.: Наука, 1983.- 216 с.
30. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец. – М.:ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.
31. Крайнов С.Р. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / С.Р. Крайнов. – М: Недра, 1988. – 254 с.
32. Крайнов С.Р. Обзор термодинамических компьютерных программ, используемых в США при геохимическом изучении подземных вод. Система компьютеризации научных лабораторий США / С.Р. Крайнов // Геохимия. – М.: Наука, 1993. - № 5. - С. 685-695.
33. Краснов С.Г. Морфологические особенности рудных скоплений / С.Г. Краснов // Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана. Гос. ком. РФ по геол. и использ. недр, Всесоюз. науч.-исслед. ин-т геол. и минерал. ресурсов Мирового океана. – СПб: Недра, 1992. – С. 75-79.
34. Кривицкая М.В. Формирование химического состава гидротермальных растворов гидрогеологических массивов ультраосновных пород Срединно-Атлантического хребта (на примере полей Логачев и Рейнбоу): диссертация на соискание ученой степени к.г.-м.н. - СПб.: Горный университет, 2011. – 169 с.
35. Метаморфизм, связанный с гидротермальными системами срединно-океанических хребтов: опыт термодинамического моделирования / С.А. Силантьев, М.В. Мироненко, Б.А. Базылев, Ю.В. Семенов // Геохимия – М.: Наука, 1992. - N 7. – С. 1015-1034.
36. Наркевский Е.В. Факторы формирования гидрогеохимических ореолов рассеяния в зонах разгрузки гидротермальных растворов в районе

13°с.ш. Срединно-Атлантического хребта: автореферат диссертации на соискание ученой степени к.г.-м.н. – СПб.: Горный университет, 2011. – 20 стр.

37. О роли магматических флюидов в формировании химического состава гидротерм срединно-океанических хребтов / Д.В. Гричук, Н.М. Суцевская, Ю.В. Васюта, Н.Н. Кононкова // Геохимия. – М.: Недра, 1988. - № 12. – С. 1741-1750.

38. Омото Х. Геохимия гидротермальных рудных месторождений / Х. Омото - М: Мир, 1982. – 405 с.

39. Потенциометрия: рекомендации по выбору электродов. [электронный ресурс]. – режим доступа: <http://anchem.ru/literature/books/01.asp>: - заглавие с экрана – дата обращения 09.10.2017.

40. Рона П. Гидротермальная минерализация областей спрединга в океане: Пер. а англ. / П. Рона – М.: Мир, 1986. – 160 с.

41. Русаков В.Ю. Геохимические особенности гидротермальных плюмов над полями ТАГ и Брокен Спур (Срединно-Атлантический хребет) / В.Ю. Русаков // Геохимия. – М.:Наука, 2009. - № 2. – С. 1-26.

42. Русаков В.Ю. Механизмы формирования морских гидротермально-осадочных отложений (на примере четвертичных гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта и гидротермально-осадочных отложений среднего палеозоя Южного Урала): диссертация на соискание ученой степени д.г.-м.н. – М.:ГЕОХИ РАН, 2014. – 372 с.

43. Русаков В.Ю. Сравнительный анализ минерального и химического состава дымов «черных курильщиков» гидротермальных полей ТАГ и Брокен Спур (Срединно-Атлантический хребет) / В.Ю. Русаков // Геохимия. – М.:Наука, 2007. - № 5. – С. 1-20.

44. 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.

45. Судариков С.М. Геохимия субмаринных рудообразующих гидротерм Северной Атлантики по данным дистанционных наблюдений и опробования с подводных обитаемых аппаратов / С.М. Судариков, М.В. Кривицкая, Д.В. Каминский // Записки горного института. – СПб.: Горный университет, 2008. – Т. 176. - С.26-30.

46. 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.

47. Судариков С.М. Гидроминеральные проявления в Океане. Геодинамика и рудогенез Мирового океана / С.М. Судариков. – СПб.: ВНИИОкеангеология, 1999. – С. 62-72.

48. Судариков С.М. Гидротермальные ореолы рассеяния в природных водах Срединно-Атлантического хребта / С.М. Судариков, Д.В. Каминский, Е.В. Наркевский. – СПб.: ФГУП «ВНИИОкеангеология им. И.С.Граммберга», 2014. – 161 с.

49. 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.

50. 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.

51. Судариков С.М. Особенности геохимии экосистем Атлантики / С.М. Судариков // Литосфера океанов: состав, строение, развитие, прогноз и оценка минеральных ресурсов. Сборник трудов. – СПб.: ВНИИОкеангеология, 1995. - ч. 1. – С. 127-143.

52. 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.

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

54. Судариков С.М. Типы гидрогеологических структур гидротермальных районов северной Атлантики / С.М. Судариков// Записки горного института – СПб.: Горный университет - 2008. - Т.17. – С. 2-16.

55. Судариков С.М. Формирование состава гидротермальных растворов в гидрогеологических массивах ультраосновных пород Срединно-Атлантического хребта / С.М. Судариков, М.В. Кривицкая // Записки горного института. – СПб.: Горный университет, 2011. - Т.189. – С. 68-71.

56. 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.

57. Судариков С.М. Характеристика субаквальных гидротерм / С.М. Судариков // Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки

океана. Гос. ком. РФ по геол. и использ. недр, Всесоюз. науч.-исслед. ин-т геол. и минерал. ресурсов Мирового океана. – СПб: Недра, 1992. – С. 39-57.

58. Термодинамические свойства веществ. [электронный ресурс]. – режим доступа: [http://www.xumuk.ru/tdsv\\_poisk/search.php](http://www.xumuk.ru/tdsv_poisk/search.php). - заглавие с экрана – дата обращения 09.10.2017.

59. Толстихин Н.И. Минеральные воды / Н.И. Толстихин, Е.В. Посохов – Л.: ЛГИ, 1975. – 175 с.

60. Тутубалин А.В. Комбинированная гидродинамическая и термодинамическая модель конвективной гидротермальной системы. 1. Маркерный метод моделирования / А.В. Тутубалин, Д.В. Гричук // Геохимия. – М.:Наука, 1997а -. № 11. – С. 1100-1114.

61. Тутубалин А.В. Комбинированная гидродинамическая и термодинамическая модель конвективной гидротермальной системы. 2. Автосмещение растворов моделирования / А.В. Тутубалин, Д.В. Гричук // Геохимия, 1997б. - № 12. – С. 1208-1220.

62. Фор. Г. Основы изотопной геологии: Пер. с англ / Г. Фор. – М.: Мир, 1989. – 590 с

63. Хаин В.Е. Тектоника континентов и океанов / В.Е. Хаин. - М.: Научный мир, 2001. - 606 с.

64. Шваров Ю. В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе / Ю.В. Шваров // ДАН СССР. - 1976. – Т. 229, № 5. - С. 1224-1226.

65. Шваров Ю.В. Nch: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows /Ю.В. Шваров // Геохимия. – М.:Наука, 2008. - № 8. – С. 898-903.

66. Bischoff J.L. Phase separation in seafloor geothermal systems by layered double-diffusive convection / J.L. Bischoff, R.J. Rosenbauer // J.Geol. - 1989. - Vol. 97. - P. 613-623.

67. Bischoff J.L. Phase separation in seafloor geothermal systems: An experimental study of the effects on metal transport / J.L. Bischoff, R.J. Rosenbauer // *Amer. J. Sci.* - 1987. - Vol. 287. № 10. - P. 953-978.
68. Bohlke J.K. Stable isotope study of hydrothermal vents at Escanaba Trough: observed and calculated effects of sediment-seawater interaction: U.S. Geological Survey Bulletin / J.K. Bohlke, W.C. Shanks III - 1994. – Vol. 2022. - P. 223-239.
69. Bowers T.S. An integrated chemical and stable-isotope model of the origin of midocean ridge hot spring system / T.S Bowers, T.H Taylor.// *Journal of geophysical research.* – 1985. - Vol. 90, №. B14. - P. 12,583-12,606.
70. Butterfield D.A. Phase separation in submarine hydrothermal system: Evidence from the Juan de Fuca Ridge. Doctoral dissertation / D.A. Butterfield - University of Washington. - 1990. - 185 p.
71. Charlou J.L. Geochemistry of high H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36° 14'N, MAR) / J.L. Charlou // *Chemical Geology* - 2002. - №191 - P. 345-359.
72. Chemistry of hot springs along the Eastern Lau Spreading Center / M.J Mottl., J. Seewald, C.G. Wheat et al.// *Geochimica et Cosmochimica Acta.* - 2006. - P. 1013-1038.
73. Chemistry of solutions from the 13°N East Pacific Rise hydrothermal site / G. Michard, F. Albarede, A. Michard et al.// *Earth and Planetary Science Letters.* – 1984. - Vol. 67. – P. 297-307.
74. Chemistry of vent fluids and its implications for subsurface conditions at Sea Cliff hydrothermal field, Gorda Ridge / K.L. Von Damm, C.M. Parker, M.D. Lilley et al. – 2006. - Vol. 7- p. 18
75. Development of an in situ manganese analyzer using micro-diaphragm pumps and its application to time-series observations in a hydrothermal field at the Suiyo seamount / K. Okamura, H. Hatanaka, H. Kimoto et al. // *Geochemical Journal.* – 2004. - Vol. 38. - P. 635-642,

76. High hydrogen and abiotic hydrocarbons from new ultramafic hydrothermal sites between 12°N and 15°N on the Mid Atlantic Ridge. Results of the Serpentine cruise (March 2007) / J.L. Charlou, J.P. Donval, C. Konn et al // AGU Fall Meeting. EOS 88: 52. – 2007.

77. High Production and Fluxes of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and Evidence of Abiotic Hydrocarbon Synthesis by Serpentinization in Ultramafic-Hosted Hydrothermal Systems on the Mid-Atlantic Ridge / J.L. Charlou, J.P. Donval, C. Konn et al. // Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges Geophysical Monograph Series 188. American Geophysical Union. – 2010 – P. 265-295

78. Iceland Deep Drilling Project (IDDP): Stable Isotope Evidence of Fluid Evolution in Icelandic Geothermal Systems. / E.C. Pope, D.K. Bird, S. Arnorsson et al. // Proceedings World Geothermal Congress, Indonesia. - 2000. – P. 25-29.

79. Intense CH<sub>4</sub> plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20' N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. / J.L. Charlou, Y. Fouquet, H. Bougault et al // *Geochim. et Cosmochim.* - 1998. - № 13.- P. 2323-2333.

80. James R.H. The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid-Atlantic Ridge / R.H. James, H. Elderfield, M.R. Palmer // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* - 1995. - Vol. 59 – P. 651-659.

81. Janecky D. R. Formation of massive sulfide deposits on ocean ridge crests: Incremental reaction models for mixing between hydrothermal solution and seawater / D. R. Janecky, W. E. Seyfried Jr. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 1984. - Vol. 48. № 12. - P. 2723-2738.

82. Mottl M.J. Metabasalts, axial hot springs and the structure of hydrothermal systems at mid-ocean ridges / M.J. Mottl // *Geol. Soc. Amer. Bull.* – 1983. - Vol. 94, № 2 - P. 161-180.

83. Ocean Observatories Initiative. [электронный ресурс]. – режим доступа: <http://oceanobservatories.org>. - заглавие с экрана – дата обращения 09.10.2017.

84. Seafloor eruptions and evolution of hydrothermal fluid chemistry / D.A. Butterfield, I.R. Jonasson, G.J. Massoth et al. // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A* - 1997. – Vol. 355. - P. 369-386.

85. Shanks W.C. III. Stable isotope studies of vent fluids and chimney minerals, southern Juan de Fuca Ridge: sodium metasomatism and seawater sulfate reduction / W.C. Shanks III, W.E. Seyfried // *Journal of Geophysical Research*. - 1987. - Vol. 92.– P. 11387-11399.

86. Sudarikov S.M. Aqueous species of ore metals in hydrothermal solutions according to thermodynamic calculations / S.M. Sudarikov, M.V. Zmievskii // *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.

87. Sudarikov S.M. Hydrothermal Plumes along the Mid-Atlantic Ridge: Preliminary Results of the CTD Investigations During the DIVERS Expedition / S.M. Sudarikov, E. Zhirnov // *InterRidge News*. Tokyo. - 2001. - № 10 (2) - P. 33-36.

88. Sudarikov S.M. Structure of hydrothermal plumes at the Logatchev vent field, 14°45'N, Mid-Atlantic Ridge: evidence from geochemical and geophysical data / S.M. Sudarikov, A.B. Roumiantsev // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. - 2000. . - №101 - P. 245-252.

89. Sudarikov S.M. Species of geochemical migration in hydrothermal solutions of the Logachev vent field / S.M. Sudarikov, M.V. Zmievskii // *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.

90. The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge

hydrothermal fluids / E. Douville, J.L. Charlou, E.H. Oelkers et al.// *Chemical Geology*- 2002. - Vol. 184 - P. 37-48.

91. Tritium and helium isotopes in the ocean [электронный ресурс]. – режим доступа:

[http://www.ldeo.columbia.edu/res/fac/etg.tmp/text/woce\\_method.html](http://www.ldeo.columbia.edu/res/fac/etg.tmp/text/woce_method.html). - заглавие с экрана – дата обращения 09.10.2017.

92. VentDB: Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Vent Chemistry Data Collection in the EarthChem Library [электронный ресурс]. – режим доступа: <http://earthchem.org/ventdb>. - заглавие с экрана – дата обращения 09.10.2017.

93. Von Damm K.L. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise and Guaymas Basin, Gulf of California. / K.L. Von Damm // *WHOI-MIT Joint Program in Oceanography*. - 1983. – p. 240.

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