

Морфогенетические разновидности оксигидроксидов железа в мерцающих курильщиках-диффузерах на гидротермальном поле Рейнбоу (36°13' с.ш., 33°54' з.д., Срединно-Атлантический хребет): данные ЛА-ИСП-МС для развития теории гальмиролиза

В. В. Масленников¹, А. Ю. Леин², Н. Р. Аюпова¹, А. С. Целуйко¹, Д. С. Артемьев¹, В. А. Котляров¹

¹Институт минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН, 456317, г. Миасс, e-mail: mas@mineralogy.ru

²Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, 117997, г. Москва, Нахимовский пр-т, 36, e-mail: lein@ocean.ru

Поступила в редакцию 13.12.2023 г., принята к печати 01.03.2024 г.

Объектами исследования являются оксигидроксиды железа, покрывающие и замещающие трубы мерцающих курильщиков-диффузеров гидротермального поля Рейнбоу (САХ). Цель работы. Определить концентрации и ассоциации химических элементов в разновидностях оксигидроксидов железа для выявления закономерностей геохимической дифференциации в условиях гальмиролиза сульфидных труб курильщиков-диффузеров. Материалы и методы. Образцы отобраны во время погружения на глубине 2317 м с использованием ручного манипулятора обитаемого аппарата “Мир-2” (рейс №50, судно “Академик Мстислав Келдыш”, 2005 г.). Разновидности оксигидроксидов железа диагностированы с применением сканирующих электронных (РЭММА-202М с ЭДС LZ-5 Link и Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act) и электронно-зондового (Jeol Superprobe 733 с ЭДС Oxford Instruments INCAx-sight) микроскопов, порошковой рентгеновской дифрактометрии (рентгеновский дифрактометр SHIMADZU XRD-6000, CuK- α излучение с монохроматором) и проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) в Центре коллективного пользования Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН. Результаты. Микрослоистые агрегаты гетита, содержащие примесь барита, кальцита, арагонита, опала, самородной серы, ковеллина, сфалерита и рентгеноаморфной оксигидроксидной фазы железа, покрывают трубы мерцающих курильщиков-диффузеров. По направлению к внутренним частям оболочек труб они сменяются псевдоморфозами лепидокрокита по пириту и пирротину, а затем радиально-пластинчатыми и бактериоморфными крустификациями лепидокрокита. Методом ЛА-ИСП-МС установлено, что все разновидности оксигидроксидов железа характеризуются повышенными содержаниями Zn и Co в ассоциации с другими элементами, свойственными для среднетемпературных гидротермальных флюидов (Cd, Mn, Ni, Ga, Sn, Pb и Sb) при отсутствии существенных концентраций элементов высокотемпературной гидротермальной ассоциации (Se, Bi, Te). По мере перехода от поверхностных слоистых агрегатов гетита к агрегатам лепидокрокита роль элементов гидрогенной ассоциации (Mg, Na, K, Sr, U, V, As, Mo, Ni, P, B, W, Cs и PЗЭ) снижается. Для элементов с разной валентностью (U, V, Mo, As, Cr, Eu) предлагаются различные механизмы накопления в условиях гальмиролиза сульфидов и осаждения на локальных окислительно-восстановительных барьерах. Предполагается, что часть микроэлементов (Sr, V, As, P, PЗЭ), обнаруженных в гетите, являются продуктами сорбции на гидроксидов железа или входят в состав невидимых Fe-Ca гидроксофосфатов. Вывод. Выявлено влияние гальмиролиза сульфидов на дифференциацию химических элементов.

Ключевые слова: гидротермальное поле Рейнбоу, курильщики-диффузеры, типохимизм гетита, лепидокрокита, гальмиролиз, поведение химических элементов

Источник финансирования

Минералогические исследования проводились в рамках государственного задания по госбюджетной теме № 122031600292-6, геохимические исследования обеспечивались финансированием по проекту РНФ № 22-17-00215

Для цитирования: Масленников В.В., Леин А.Ю., Аюпова Н.Р., Целуйко А.С., Артемьев Д.С., Котляров В.А. (2024) Морфогенетические разновидности оксигидроксидов железа в мерцающих курильщиках-диффузерах на гидротермальном поле Рейнбоу (36°13' с.ш., 33°54' з.д., Срединно-Атлантический хребет): данные ЛА-ИСП-МС для развития теории гальмиролиза. *Литосфера*, 24(5), 864–885. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-864-885>

For citation: Maslennikov V.V., Lein A.Yu., Ayupova N.R., Tseluyko A.S., Artemyev D.S., Kotlyarov V.A. (2024) Morphogenetic varieties of iron oxyhydroxides in shimmering smokers-diffusers of the Rainbow hydrothermal field (36°13' N, 33°54' W, Mid-Atlantic Ridge): LA-ICP-MS data for the development of halmyrolysis theory. *Lithosphere (Russia)*, 24(5), 864–885. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-864-885>

Morphogenetic varieties of iron oxyhydroxides in shimmering smokers-diffusers of the Rainbow hydrothermal field (36°13' N, 33°54' W, Mid-Atlantic Ridge): LA-ICP-MS data for the development of halmyrolysis theory

Valery V. Maslennikov¹, Alla Yu. Lein², Nuriya R. Ayupova¹, Aleksandr S. Tseluyko¹,
Dmitry S. Artemyev¹, Vasiliy A. Kotlyarov¹

¹Institute of Mineralogy, South Ural Federal Scientific Center for Mineralogy and Geoecology, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Miass 456317, Russia, e-mail: mas@mineralogy.ru

²P.P. Shirshov Institute of Oceanology, RAS, 36 Nakhimovsky av., Moscow 117997, Russia, e-mail: lein@ocean.ru

Received 13.12.2023, accepted 01.03.2024

Research subject. Iron oxyhydroxides covering and replacing the chimneys of shimmering water smokers-diffusers of the Rainbow hydrothermal field (MAR). **Aim.** To identify features of the concentration and associations of chemical elements in varieties of iron oxyhydroxides to recognize patterns of geochemical differentiation under conditions of halmyrolysis of sulfide chimneys-diffusers. **Materials and methods.** Samples were collected during a dive to a depth of 2300 m using the manual manipulator of the Mir-2 manned vehicle (travel No. 50, research vessel Akademik Mstislav Keldysh, 2005). Varieties of iron oxyhydroxides were identified using electron microscopes (REMMA-202M with LZ-5 Link system, Tescan Vega 3 sbu with an Oxford Instruments X-act energy-dispersive analyzer, and Jeol Superprobe 733 with an EDA Oxford Instruments INCAx-sight) and a powder X-ray diffractometer (SHIMADZU XRD-6000, CuK- α radiation with monochromator). Further, a mass spectrometry with inductively coupled plasma and laser ablation (LA-ICP-MS) analysis was conducted at the South Urals Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. **Results.** Microlayered goethite aggregates containing admixtures of barite, calcite, aragonite, native sulfur, covellite, sphalerite, and an X-ray amorphous oxyhydroxide phase of iron cover the shimmering diffusers. Towards the inner parts of the chimney walls, they are replaced by pseudomorphs of lepidocrocite after pyrite and pyrrhotite, and then by radial and bacteriomorphic crustifications of lepidocrocite. The use of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) showed that goethite varieties have the increased contents of Zn and Co associated with other elements of medium-temperature hydrothermal fluids (Cd, Mn, Ni, Ga, Sn, Pb and Sb) in the absence of significant concentrations of a high-temperature hydrothermal association (Se, Bi, Te). The role of elements of seawater association (Mg, Na, K, Sr, U, V, As, Mo, Ni, P, B, W, Cs, REE) decreases from the surface layered goethite aggregates to crustification varieties of lepidocrocite. Different scenarios of accumulation under conditions of sulfide halmyrolysis and precipitation on local reduction barriers are proposed for elements with different valences (U, V, Mo, As, Cr, Eu). It is assumed that some of the microelements (Sr, V, As, P, REE) found in goethite are products of sorption on iron hydroxides or are part of invisible Fe-Ca hydroxyphosphates. **Conclusion.** The influence of sulfide halmyrolysis on the differentiation of chemical elements has been revealed.

Keywords: Rainbow hydrothermal field, smokers-diffusers, typochemistry of goethite, lepidocrocite, halmyrolysis, behavior of chemical elements

Funding information

The mineralogical study was supported by a state contract of the Institute of Mineralogy of the SU FRC MG UB RAS (No. 122031600292-6) and the geochemical study was supported by the Russian Science Foundation project No. 22-17-00215

Acknowledgements

The authors thank Captain A.M. Sagalevich and the crew and participants of the 50th cruise of the research vessel Akademik Mstislav Keldysh (2005) and Academician N.S. Bortnikov and Professor [Yu.A. Bogdanov] for assistance in collecting materials, E.V. Belogub and P.V. Khvorov for help in interpreting XRD-data, as well as M.A. Rassomakhin for performing part of the SEM microanalyses.

ВВЕДЕНИЕ

Модели выветривания морского дна (гальмиролиз) и связанных с ним процессов растворения, авторастрескивания и переработки консолидированных донных массивных сульфидных холмов предложены для объяснения происхождения сульфидных брекчий и мелкозернистых сульфидных пес-

чаников на современных и древних колчеданосных гидротермальных полях (Масленников, Зайков, 1991; Масленников, 1999, 2006; 2012; Мозгова и др., 2005; Габлина и др., 2004; Hannington et al., 1988; Herzig et al., 1991; Hannington, 1993; Halbach et al., 1998; Melekestseva et al., 2020; Lein et al., 2010; Ridley, 2012; Li et al., 2016; Edwards, 2004; Lyutkevich et al., 2022).

В ряде публикаций последних лет представлены первые геохимические модели гидротермального распределения микроэлементов в сульфидах. Химические элементы подразделяются на разнотемпературные гидротермальные и низкотемпературные водородные ассоциации. Показано влияние таких водородных элементов, как V и U, на состав окисляющихся сульфидов, слагающих оболочки труб курильщиков (Butler, Nesbitt, 1999). В большинстве исследований рассматриваются геохимические особенности взвешенных гидроксидов железа в восходящих гидротермальных плюмах черных курильщиков (Mitra et al., 1994; Edmons, German, 2004; Gurvich, 2006; Popoola et al., 2019). Опубликовано ограниченное количество результатов расшифровки поведения микроэлементов в оксигидроксидах железа, являющихся продуктами выветривания морского дна (гальмиролиза) первичных сульфидов, непрерывное окисление которых приводит к мобилизации металлов (Herzig et al., 1991; Hekinian et al., 1993; Mills et al., 1994; Mills, Eldefield, 1995; Toner et al., 2008; Dekov et al., 2011; Meng et al., 2021; Maslennikov et al., 2023).

Важнейшим достижением исследований при гидротермальных оксигидроксидах железа стало выявление отрицательной аномалии Се (влияние морской воды) и положительной аномалии Eu (влияние гидротермального флюида) (Barrett et al., 1990; Mills et al., 1994). Обнаружено, что охры из гидротермального поля ТАГ и охры из колчеданного месторождения Скуриотисса (Кипр) демонстрируют сходные признаки распределения редкоземельных элементов (РЗЭ). Предполагалось, что спектры РЗЭ наследуют состав первичных сульфидов (Herzig et al., 1991). Другим важным следствием гальмиролиза является обогащение ураном современных подводных апосульфидных охр (госсанов) (Lalou, Bricquet, 1980; Mills et al., 1994). С этими данными согласуются находки уранинита в апосульфидных оксидно-железистых породах (госсанитах) современных и древних колчеданосных гидротермальных полей (Ауурова et al., 2018).

На гидротермальном поле Рейнбоу морфогенетические разновидности оксигидроксилов железа оказались еще более разнообразными, чем на других гидротермальных полях. Лимониты подразделяются на микрослоистые, псевдоморфные и бактериоморфные. В статье особое внимание уделено морфологическим признакам и пространственному распределению разновидностей агрегатов гетита и лепидокрокита, их микроэлементному составу, в том числе содержаниям и спектрам РЗЭ. Задача нашего исследования – распознать ассоциации химических элементов и оценить влияние гидротермальных флюидов и океанической воды на типохимизм оксигидроксилов железа, ассоциирующих с курильщиками-диффузерами на гидротермальном поле Рейнбоу.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Срединно-Атлантический рифт на большей части своего протяжения вмещает многочисленные колчеданосные гидротермальные поля (рис. 1). Медленный спрединг срединного хребта Атлантики способствует формированию крупных рудных залежей и обильных продуктов их гальмиролиза. Гидротермальное поле Рейнбоу расположено вблизи зоны пересечения спредингового хребта с нетрансформным смещением оси рифта (German et al., 1996; Богданов и др., 1997, 1999, 2006). Рифтовая долина шириной 12 км у подножий склонов обрамлена нормальными краевыми тектоническими уступами ступенчатого характера. Осевое поднятие сформировано серпентинитовой протрузией (Fouquet et al., 1997; Parson et al., 1997). На западном склоне этого поднятия расположено поле Рейнбоу.

Поле Рейнбоу является ярким представителем гидротермальных колчеданообразующих систем, связанных с глубинными циркуляционными ячейками (Богданов и др., 2006, 2015). В пределах гидротермального поля серпентиниты, на которых залегают сульфидные холмы и трубы курильщиков, участками перекрыты прерывистым чехлом охристых металлоносных осадков. К подножию осевого поднятия их мощность увеличивается до нескольких метров (Богданов и др., 2006). Гидротермальное поле Рейнбоу вытянуто в широтном направлении. Его протяженность с запада на восток – 250 м, с севера на юг – 60 м.

ТИПЫ И СОСТАВ КУРИЛЬЩИКОВ-ДИФФУЗЕРОВ

В пределах поля встречено более 10 активных и множество реликтовых пространственно разделенных гидротермальных построек (Богданов и др., 2002, 2006, 2015). Среди активных гидротермальных построек на поле отчетливо выделяются тесно соседствующие белые, черные и мерцающие курильщики в ассоциации с неактивными трубами (Масленников и др., 2019). Белые курильщики, сложенные ангидритом, извергают белый дым. Поверхность черных курильщиков, как правило, на вершинах труб и выходах флюидов черная либо покрыта желтой охристой пленкой. Цвет дыма меняется от черного до серого. Очень часто во фрагментах черных курильщиков обнаруживаются срастания нескольких халькопиритовых трубок, окруженных ангидрит-магнетит-дигенит-борнитовыми агрегатами. Главное рудное тело представляет собой “готический собор” высотой 17 м, образованный сотнями труб черных курильщиков. Здесь же наблюдаются мерцающие диффузные просачивания, к которым тяготеют рои креветок (см. рис. 1) Мерцающие или бесцветные курильщики или диффузеры могут представлять

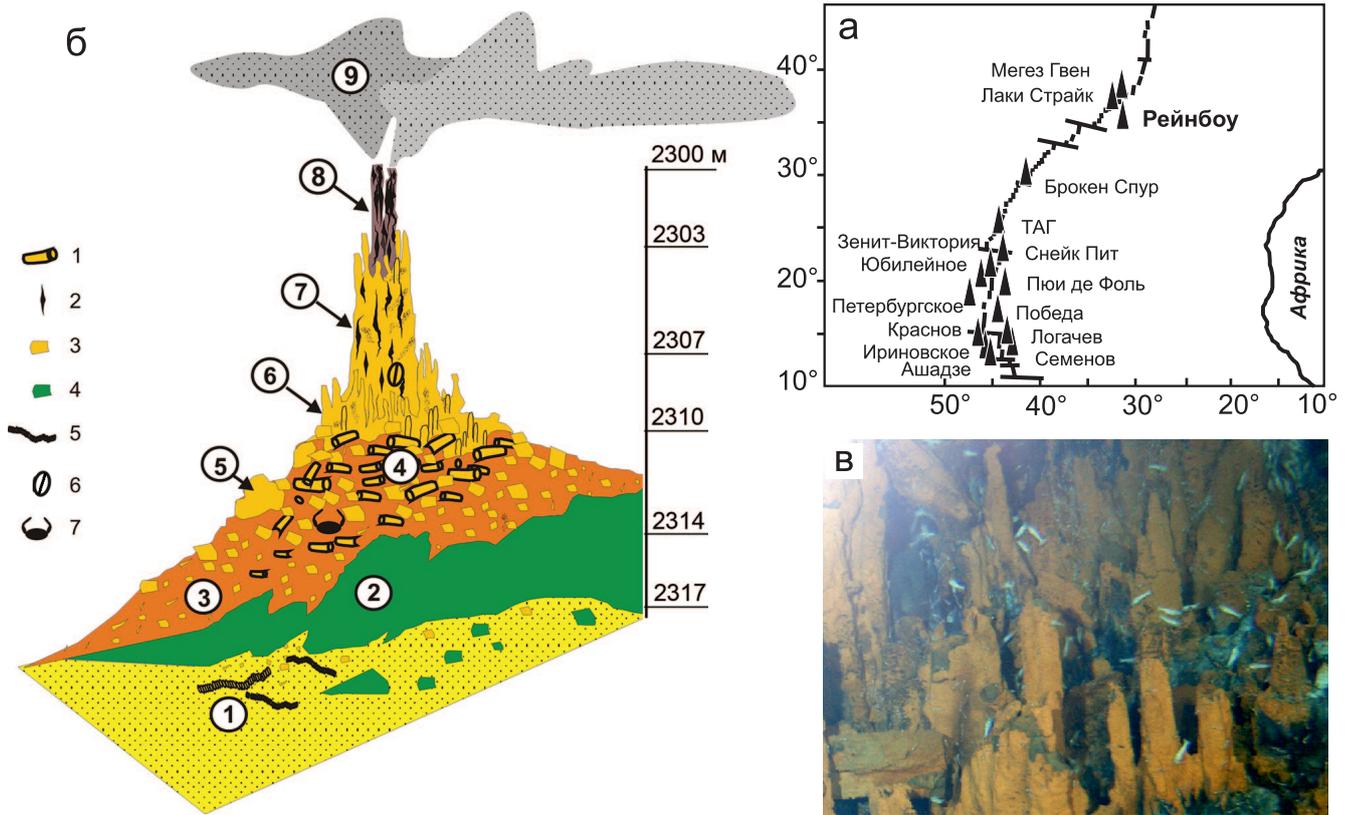


Рис. 1. Гидротермальное поле Рейнбоу (рейс № 50 НИС “Академик М. Келдыш”, 2005 г.).

а – положение колчеданосных гидротермальных полей Срединно-Атлантического хребта (Богданов и др., 2006).
 б – сульфидная постройка – тип “башня” (зарисовка В.В. Масленникова). Цифры в кружках: 1 – сульфидно-гидроксидные металлонесущие осадки, 2 – уступ коренных серпентинитов, 3 – коллювиальные брекчии (осыпь), 4 – элювиально-коллювиальные брекчии, 5 – коренные выступы эродированных гидротермальных сульфидов, 6 – потухшие курильщики, покрытые гидроксидами железа, 7 – многоканальная сульфидная колонна, 8 – трубы действующих черных курильщиков, 9 – сульфидный плюм. Компоненты: 1 – фрагменты труб, 2 – черные нагретые полосы на колонне и на трубах, 3 – обломки массивных колчеданных руд, 4 – глыбы серпентинитов, 5 – полихеты, 6 – двустворчатые моллюски, 7 – крабы.
 в – мерцающие и потухшие курильщики-диффузеры, окруженные роями креветок.

Fig. 1. Rainbow hydrothermal field (cruise No. 50 of the R/V Akademik M. Keldysh, 2005).

а – position of massive sulfide-bearing hydrothermal fields of the Mid-Atlantic Ridge (Bogdanov et al., 2006).
 б – sulfide building – “tower” type (sketch by V.V. Maslennikov). Numbers in circles: 1 – sulfide-hydroxide metalliferous sediments, 2 – ledge of bedrock serpentinites, 3 – colluvial breccias (talus), 4 – eluvial-colluvial breccias, 5 – bedrock ridges of eroded hydrothermal sulfides, 6 – extinct smokers covered with iron hydroxides, 7 – multichannel sulfide column, 8 – chimneys of active black smokers, 9 – sulfide plume. Components: 1 – fragments of chimneys, 2 – black heated stripes on the column and on the chimneys, 3 – fragments of massive sulfide ores, 4 – blocks of serpentinites, 5 – polychaetes, 6 – bivalves, 7 – crabs.
 в – shimmering and extinct smoker-diffusers surrounded by swarms of shrimp.

собой и одиночные трубы, имеющие копьевидное или шпалеобразное окончание (рис. 2). Очевидно, часть из них возникла в процессе эволюции труб черных курильщиков при смене струйного поступления флюида диффузным. В отличие от гидротермальных труб черных курильщиков поверхность диффузеров имеет поперечную “ребристость”, обусловленную сменой вертикального поступления флюидов горизонтальным. Верхняя нагретая порошковая поверхность диффузеров отличается черной окраской от нижней желтой от-

носителю холодной поверхности. Остывшие поверхности нижних частей труб покрыты отложениями лимонита, состоящего из гетита и ферригидрита. Во многих случаях охристые корки не только возникли в результате окисления ранее отложенных сульфидных минералов (Богданов и др., 2002), а были отложены непосредственно при истечении гидротермального раствора (Богданов и др., 2006). Оболочка диффузеров сложена сажистыми и тонкозернистыми пиритовыми или сфалеритовыми агрегатами, а каналы выполнены по-

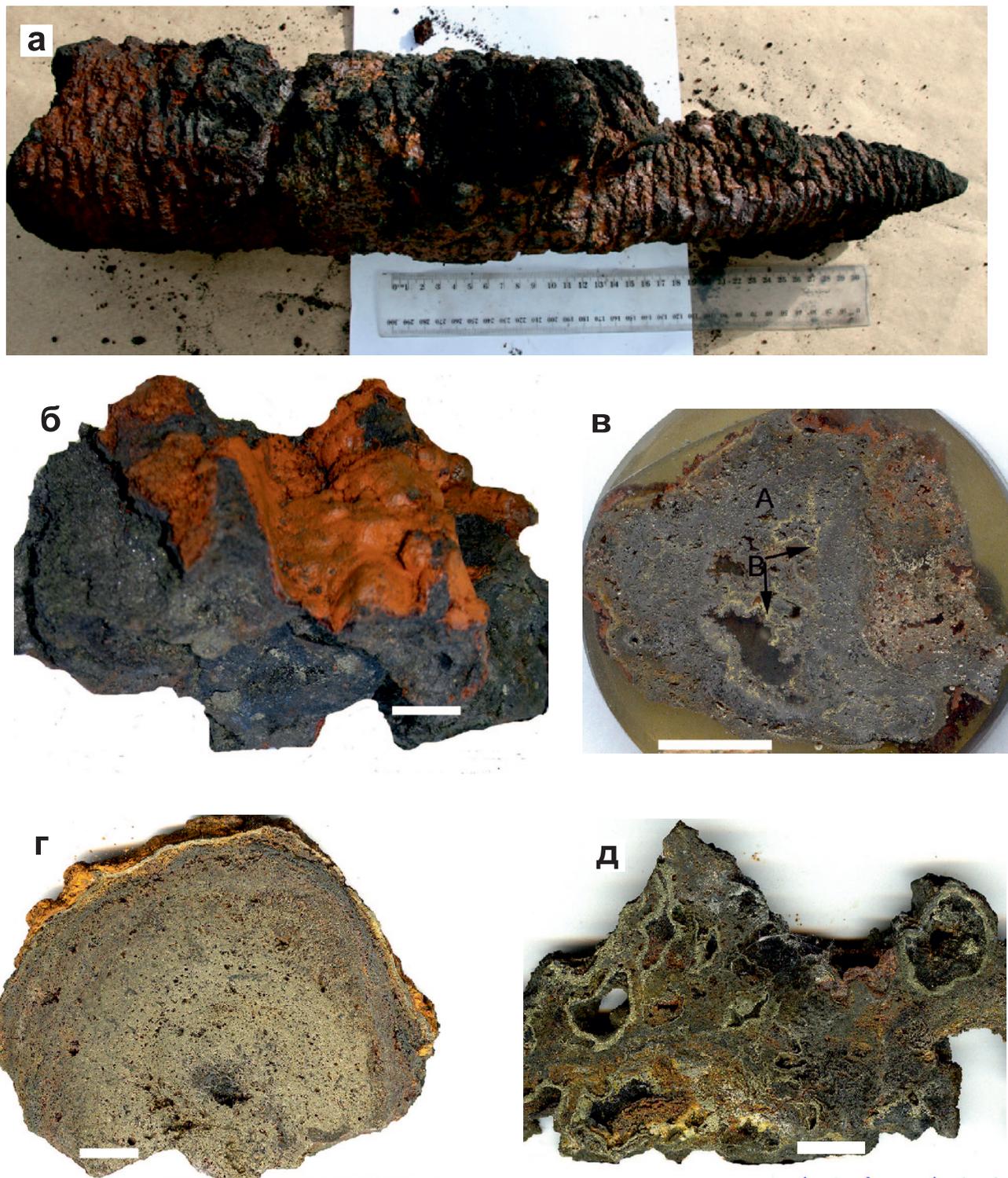


Рис. 2. Курильщики-диффузеры из гидротермального поля Рейнбоу.

а – труба “шпиль” с поперечными бороздами, фиксирующими боковые каналы диффузного просачивания мерцающих теплых флюидов; б – налет порошкового лимонита на поверхности фрагмента вюрцит-пиритовой курильщика-диффузера; в – халькопирит-изокубанит-пирротин-пирит-вюрцитовая труба курильщика-диффузера, пиритовая оболочка которого частично замещена гетитом (обр. 4918-M2-8, поперечный срез); г – сфалерит-пиритовая труба-диффузер, оболочка которой частично замещена и покрыта гетитом (обр. 4402-2, поперечный срез); д – фрагмент многоканальной халькопирит-пирротин-вюрцит-пиритовой трубы курильщика-диффузера, “пропитанного” гетитом (обр. 3452, поперечный срез). Фото образцов.

Fig. 2. Diffuser smokers from the Rainbow hydrothermal field.

а – “spire” chimney with transverse grooves that record the side channels of diffuse seepage of shimmering warm fluids; б – powdery limonite on the surface of a fragment of a wurtzite-pyrite smoker-diffuser; в – chalcopyrite-isocubanite-pyrrhotite-pyrite-wurtzite smoker-diffuser chimney, pyrite shell of which is partially replaced by goethite (sample 4918-M2-8, cross section); г – sphalerite-pyrite diffuser chimney, the shell of which is partially replaced and covered by goethite (sample 4402-2, cross section); д – fragment of a multichannel chalcopyrite-pyrrhotite-wurtzite-pyrite chimney of a smoker-diffuser, “impregnated” with goethite (sample 3452, cross section). Photos of samples.

ристыми агрегатами сфалерита, пирротина, пирита и, значительно реже, халькопирита и изокубанита. Минеральный состав и геохимические особенности сульфидов построены подробно охарактеризованы в ряде работ (Викентьев, 2000; Богданов и др., 2002, 2006, 2015; Леин и др., 2003; Бородаев и др., 2004; Масленников и др., 2019).

Химическая зональность труб курильщиков-диффузеров обусловлена концентрацией в сульфидах оболочки не только элементов низкотемпературной (Ba, Tl, Mn), но и водородной (U, V, Mo, W) ассоциации. Элементы полиметаллической гидротермальной ассоциации (Ag, Bi, Pb), а также Sn концентрируются в халькопирит-сфалеритовых крустификациях. В составе гетита наружной зоны обнаружены примеси Zn (до 9 мас. %). Кроме элементов водородной группы: U (до 25 г/т), V (до 58 г/т), W (до 22 г/т), для гетита характерно обогащение многими микроэлементами, г/т: Co – до 3200, Mn – до 1460, Mo – до 190, Te – до 14, Ba – до 2 мас. % (Масленников и др., 2019).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пробы труб отобраны с помощью манипулятора аппарата “Мир-2” судна “Академик М. Келдыш”. Морфогенетические типы и минеральный состав образцов труб ранее описаны в работе (Масленников и др., 2019).

Все образцы исследованы в отраженном свете (иногда в темнопольном изображении) на микроскопе Olympus BX51. Состав оксигидроксидов железа и микровключения минералов идентифицировали с помощью сканирующих электронных (РЭММА-202М, оснащенного ЭДС LZ-5 Link, и Vega 3sbu Tescan, оснащенного энергодисперсионным анализатором ЭДС Oxford Instruments X-act), а также электронно-зондового (Jeol Superprobe 733 с ЭДС Oxford Instruments INCAx-sight) микроскопов в Институте минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН (ЮУ ФНИЦ МиГ УрО РАН), г. Миасс, Россия (аналитики М.А. Рассомахин и В.А. Котляров). Всего выполнено 40 микроанализов. Пределы обнаружения содержаний химических элементов – не менее 0.1–0.2 мас. %. Воспроизводимость определений составляет от 1 до 15 отн. %.

Минеральный состав образцов изучен с применением рентгеновского анализа в воздушно-сухом

состоянии (дифрактометр SHIMADZU XRD-6000 и ДРОН-2.0), Cu-анод, графитовый монохроматор, съемка в интервале углов $2\theta = 4-70^\circ$, шаг съемки 0.02° (аналитик П.В. Хворов). По каждой морфогенетической разновидности оксигидроксидов железа пробы (10 шт.) отобраны с помощью алмазного сверла из различных частей труб с последующим истиранием первично раздробленного материала в агатовой ступке до образования тонкого порошка.

Содержания химических элементов (B, Cs, K, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, W, Au, Tl, Pb, Bi, Th, U, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) получены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. Микропробы оксигидроксидов железа отбирали с помощью лазера New Wave 213 нм, соединенного с квадрупольным ИСП-МС Agilent 7700x, расположенном в ФНИЦ МиГ УрО РАН. Анализ проводили путем абляции пучком размером от 40 до 80 мкм. Частота повторения лазера составляла 10 Гц, а энергия лазерного луча на образце поддерживалась в пределах от 3 до 4 Дж/см². Время анализа для каждой точки составляло 90 с, включая 30-секундное измерение фона и 60-секундное измерение импульсов, отражающих содержания химических элементов в минерале. Содержания элементов рассчитывали в программе Iolite с использованием международных стандартов стекла (NIST SRM-612, USGS GSD-1G) и сульфидов (USGS MASS-1), а также 57Fe в качестве внутреннего стандарта для количественного определения пирита (46.5%) и пирротина (63.6%).

Для ЛА-ИСП-МС анализов оксигидроксидов железа масс-спектрометр калибровали с применением эталонных калибровочных стандартов NIST SRM-610 и NIST SRM-612. Уровень молекулярных оксидов ($^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th}$) поддерживался ниже 0.3–0.4%. Соотношение $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ при настройке на NIST SRM-610 было близко к 1:1. Все массовые доли элементов для международных стандартных образцов взяты из базы данных GeoReM. Данные обрабатывали и рассчитывали в пакете программ Iolite. В качестве внешних стандартов использовали USGS GSD-1g и NIST SRM-610. Для “чистых” разновидностей гетита и лепидокрокита с небольшим количеством элементов-примесей при нормализации использовали 57Fe 62.8 мас. % с дополнительным вычетом содержаний этих элементов-

примесей. Для сильно загрязненных агрегатов гетита и их смесей с неметаллической матрицей расчет проводился в два этапа. Концентрации элементов сначала рассчитывали по стехиометрическому содержанию Fe в минерале, затем измеренные содержания всех основных элементов (Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn) пересчитывали на оксиды и нормировали на 100 мас. % вещества (в ряде случаев количество снижалось до 95–98 мас. % за счет H₂O, (ОН)⁻, O, S, C и др.) После нормализации измеренные значения Fe₂O₃ пересчитывались на безоксидную форму и новые значения ⁵⁷Fe использовались в качестве внутреннего стандарта в новой интерпретации пересчета. Пределы обнаружения (ПО) микроэлементов для гетита значительно ниже полученных значений, за исключением Au, Bi, Te (ПО 0.01–0.10 г/т) и Se (ПО 0.1–1.0 г/т). В редких случаях, если значение ниже ПО, использовали половину минимального содержания элемента для завершения статистических расчетов. Содержание РЗЭ в сульфидах большинства РЗЭ ниже ПО (0.01 г/т).

Для этой статьи данные ЛА-ИСП-МС обработаны в программе Statistica v.10 с использованием корреляционного анализа. Для распознавания минералого-геохимических ассоциаций применен метод максимального корреляционного пути (Смирнов, 1981). Исходным материалом является половина квадратной корреляционной матрицы, в которой фиксируются только статистически значимые коэффициенты корреляции. Максимальный модуль коэффициентов корреляции ранжируется для каждого последующего элемента. Новый выбор не производится, если элемент с максимальным коэффициентом корреляции уже выбран. Несколько ассоциаций с высокими коэффициентами корреляции отделяются по минимальным значениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Состав разновидностей оксигидроксида железа

Микрослоистые агрегаты гетита (*Gth-L1a* и *Gth-L1b*). Как активные, так и неактивные трубы курильщиков покрыты слоистыми лимонитовыми корками. Одни слои представлены порошковатыми оксигидроксидами железа, которые обычно интерпретируются как гидрогетит (Викентьев и др., 2000; Богданов и др., 2002). Другие слои сложены кристаллически-зернистыми агрегатами гетита (рис. 3а–в). Рентгеноаморфных оксигидроксида железа больше в порошковатых слоях, хотя рефлексы, характерные для ферригидрита и ферроксигита, не обнаружены. По данным рентгенодифрактометрического анализа, кроме преобладающего гетита (пики 4.196, 2.448Å), в слоях оксигидроксида железа обнаружена микропримесь арагонита, ковеллина, сфалерита, халькопирита,

кальцита, грейгита, иллита и следы сульфосолей. С помощью СЭМ-микроанализа в некоторых слоистых агрегатах гетита определены опал, барит и галенит. При этом содержания Fe₂O₃ варьируются от 57 до 79 мас. %. По данным этого же микроанализа, слоистые разновидности гетита содержат умеренные количества (мас. %) SiO₂ (0.4–3.0), Cl (0.3–1.2), Zn (0.4–1) и P₂O₅ (0.9–3.4). Содержание S в них сильно варьируется (от 0.3 до 5.6 мас. %), тогда как количество большинства других элементов находится ниже пределов обнаружения. Лишь эпизодически появляются значимые содержания (мас. %) Na₂O (до 1.0), K₂O (до 0.2), CaO (до 1.0), а также Al₂O₃ (от 0 до 0.4–5.7). Высокие содержания Co (до 0.5 мас. %) характерны не для всех проб слоистых агрегатов гетита.

По данным ЛА-ИСП-МС, порошковатые (*Gth-L1a*) и кристаллически-зернистые (*Gth-L1b*) слои гетита имеют близкие медианные содержания значительной части химических элементов (табл. 1). Однако как медианные, так и максимальные содержания Co и Pb гораздо выше в порошковатом гетите-*1a*. В кристаллически-зернистом гетите-*1b* много Ca, Ba и Sr, за счет примеси барита и арагонита. Гетитовые слои обогащены Zn и, в меньшей степени, Cu за счет реликтов сфалерита и халькопирита соответственно (см. табл. 1).

Псевдоморфный лепидокрокит по инкрустационному пириту (лепидокрокит-*Py*). Псевдоморфный лепидокрокит-*Py* обычно образован по агрегатам дендритовидного и колломорфного пирита, реже по субгедральным кристаллам пирита в оболочках труб мерцающих курильщикодиффузеров (рис. 3г–е). Лепидокрокит обладает высокой упорядоченностью структуры, поэтому успешно выявляется методом рентген-дифрактометрии по отражению 6.266 Å. Кроме реликтов пирита, в псевдоморфных агрегатах лепидокрокита встречаются реликты сфалерита, барит, ковеллин и редко – галенит. По данным СЭМ-микроанализа, апопиритовый лепидокрокит-*Py* содержит меньше SiO₂ (0.3–0.5 мас. %) и Cl (0.2–0.6 мас. %), чем микрослоистые разновидности гетита при значительных вариациях содержания Fe₂O₃ (59–74 мас. %). Кроме того, в псевдоморфном лепидокроките-*Py* определены повышенные содержания Zn (2.4–5.6 мас. %), Co (0.3–3.0 мас. %) и S (3–6 мас. %) за счет реликтовых микровключений вюртцита и пирита.

По данным ЛА-ИСП-МС, в сравнении со слоистыми разновидностями агрегатов гетита, в агрегатах лепидокрокита-*Py* концентрируются Cu, Mo, Au и As, при более низких содержаниях химических элементов, характерных для океанической воды: Na, K, Mg, Ti, Cr, Mn, Cs, Sr и Ca. Изредка появляются аномальные содержания Ba (7–18 мас. %). Анализы с аномально высокими содержаниями Ba исключены из расчетов (см. табл. 1).

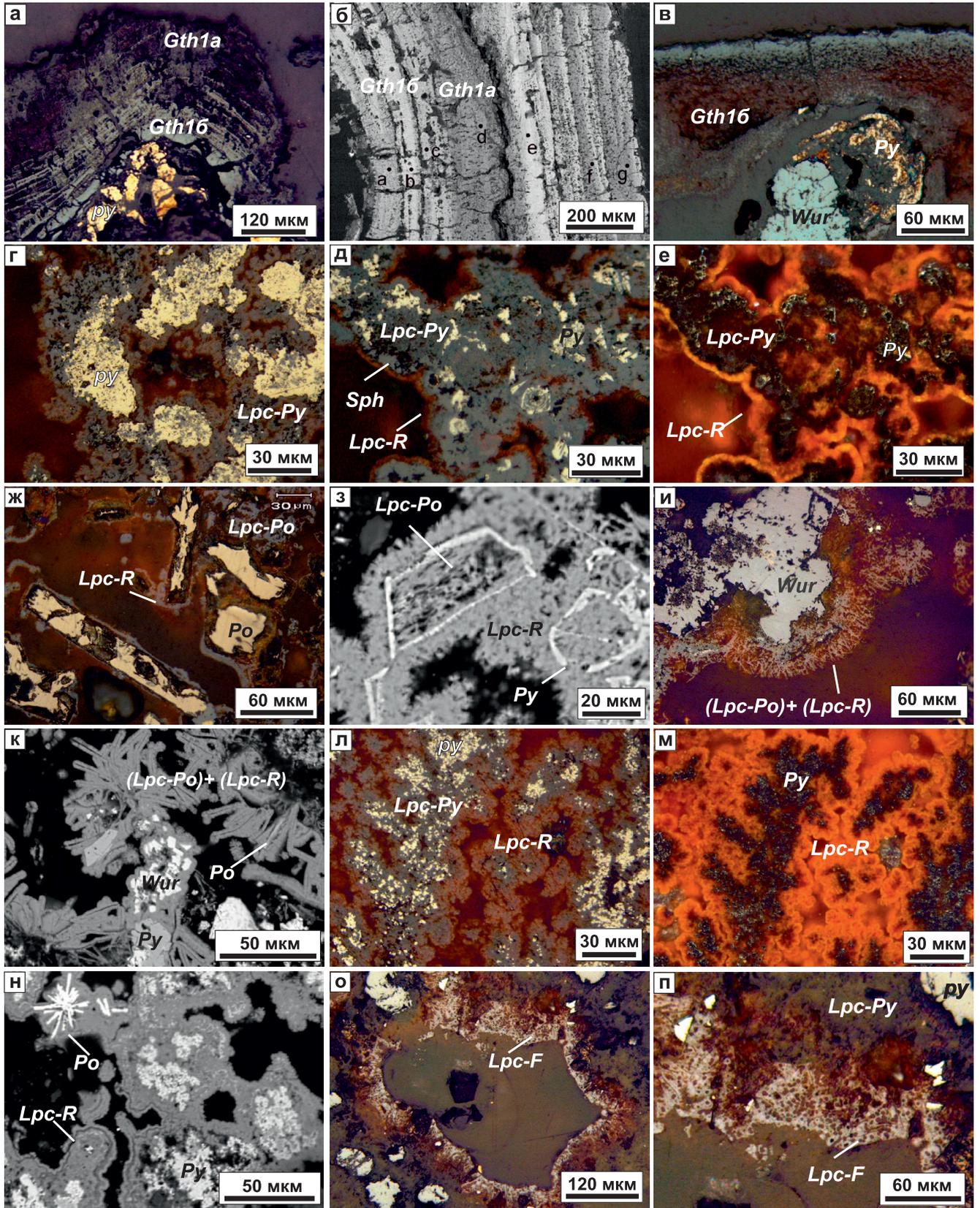


Рис. 3. Микротекстуры морфогенетических разновидностей оксигидроксидов железа в мерцающих курильщиках поля Рейнбоу.

а–в – тонкослоистые гетитовые инкрустации труб, сложенные порошокатым (темно-серый) гетитом-1а (*Gth-1a*) и кристаллически-зернистым (светло-серый) гетитом-1б (*Gth-1b*), обр. R-4820-6, R-4442 и R-4819-M2-8; д, е – замещение пиритовой (*Py*) инкрустации трубы зернистым лепидокрокитом (*Lpc-Py*) внутри оболочки трубы, обр. R-4819-M2-8; ж, з – псевдоморфозы лепидокрокита (*Lpc-Po*) по кристаллам пирротина (*Po*) и по вюрциту (*Wur*), обр. 4819-M2-8; и, к – псевдоморфозы лепидокрокита по пирротину (*Lpc-Po*), обросшие радиально-пластинчатым лепидокрокитом (*Lpc-R*); л–н – наросты радиально-пластинчатого почковидного лепидокрокита (*Lpc-R*) на сульфидах, обр. R-4819-M2-8; о, п – бактериоморфный лепидокрокит (*Lpc-F*), обр. R-3454-3а. Отраженный свет (а, в–ж, и, л, м, о, п), включая темно-полюсное изображение (е, м). СЭМ-фото – б, з, к, н.

Fig. 3. Microtextures of morphogenetic varieties of iron oxyhydroxides in the shimmering smokers of the Rainbow field.

а–в – thin-layered goethite inlays of pipes, composed of powdery (dark gray) goethite-1a (*Gth-1a*) and crystalline-granular (light gray) goethite-1b (*Gth-1b*), samples R-4820-6, R-4442 and R-4819-M2-8; д, е – replacement of pyrite (*Py*) encrustation of the chimney with granular lepidocrocite (*Lpc-Py*) inside the pipe shell, sample R-4819-M2-8; и, з – pseudomorphs of lepidocrocite (*Lpc-Po*) based on crystals of pyrrhotite (*Po*) and wurtzite (*Wur*), sample 4819-M2-8; и, к – pseudomorphs of lepidocrocite after pyrrhotite (*Lpc-Po*), overgrown with radial-lamellar lepidocrocite (*Lpc-R*); л–н – growths of radially lamellar kidney-shaped lepidocrocite (*Lpc-R*), sample R-4819-M2-8; о, п – bacteriomorphic lepidocrocite (*Lpc-F*), sample R-3454-3a. Reflected light (а, в–ж, и, л, м, о, п), including darkfield image (е, м). SEM photos – б, з, к, н.

Псевдоморфный лепидокрокит по крустификационному пирротину (лепидокрокит-*Po*). Кристаллы гексагонального пирротина нередко замещены или покрыты лепидокрокитом-*Po* в осевых и боковых каналах труб курильщиков-диффузеров. Как правило, наблюдается последовательная смена вюрцитита пиритом, пирротинном и лепидокрокитом (рис. 3ж–к). Все эти минералы фиксируются на дифрактограммах. По данным СЭМ, в апопирротинном лепидокроките (как и в апопиритовом) присутствует Co (0.3–1.3 мас. %), незначительно варьируют содержания (мас. %) Fe (63–68), SiO₂ (0.4–0.5), S (2–3 и Zn (2–2.4) при близких содержаниях Cl (0.3–0.5) по сравнению со слоистым гетитом.

Методом ЛА-ИСП-МС проанализированы псевдоморфозы лепидокрокита-*Po* из боковых каналов труб курильщика-диффузера (см. табл. 1). Содержания большинства элементов-примесей в лепидокроките-*Po* гораздо ниже, чем в слоистых разновидностях гетита и в лепидокроките-*Py*. По содержаниям элементов-примесей апопирротинный лепидокрокит-*Py* ближе к радиально-пластинчатому лепидокрокиту-*R*.

Крустификационный радиально-пластинчатый лепидокрокит (лепидокрокит-*R*). Внутри пирит-сфалеритовых оболочек труб мерцающих курильщиков, по данным рентген-дифрактометрии (пики 6.26, 3.29 Å), определен радиально-пластинчатый лепидокрокит-*R*, который нередко образует почковидные наросты на кристаллах пирротина, а также псевдоморфных агрегатах лепидокрокита-*Py* и -*Po* (рис. 3д–к). По этим же данным, кроме пирротина, с лепидокрокитом-*R* ассоциируют сфалерит, пирит, самородная сера и кварц. Особенно это очевидно в темнополюсном свете микроскопа. Микроструктуры избирательного роста кристаллов свидетельствуют об образовании лепидокрокита-*R* на стенках полостей микроканалов и интерстиций между дендритовидными агрегатами кристаллов пирита и сфалерита (рис. 3л–н).

По данным СЭМ-микроанализа, в радиально-пластинчатом лепидокроките-*R* содержания большинства элементов низкие, мас. %: S – 0.8–1.6, Cl – 0.2–0.3, Zn – 1.0–2.0 и SiO₂ – 0.5–0.7 при относительно высоких содержаниях Fe₂O₃ (77–82 мас. %).

По данным ЛА-ИСП-МС, в сравнении с гетитом, лепидокроките-*R* существенно ниже содержания большинства изученных элементов-примесей (см. табл. 1). Особенно это очевидно при сравнении содержаний элементов океанской воды и РЗЭ. Исключение составляют Sb, Cd, Ag и Au.

Бактериоморфный лепидокрокит (лепидокрокит-*F*). В микроканалах некоторых труб мерцающих курильщиков-диффузеров встречается бактериоморфная разновидность лепидокрокита-*F* (данные рентген-дифрактометрического анализа). Псевдоморфозы лепидокрокита по предполагаемым бактериям имеют нитчатую форму с осевым отверстием, заполненным опалом. В поперечном срезе нити имеют вид глобулей. Диаметры трубок, как правило, близкого размера (около 1 мкм) (рис. 3о, п). В отличие от поперечного сечения кристаллов пирротина иголячатых разновидностей кристаллов лепидокрокита обнаруженные бактериоморфные “нити” изогнуты. Обоснование принадлежности глобулярных и нитчатых агрегатов лепидокрокита-*F* к бактериальным образованиям требует дальнейших исследований.

По данным СЭМ, в лепидокроките-*F* сильно варьируют содержания SiO₂ (до 10–30 мас. %) и Fe₂O₃ (47–60 мас. %), содержания Zn (<0.1 мас. %) и S (0.3–1.7 мас. %) низкие. Содержания Cl иногда достигают значений, характерных для слоистых разновидностей гетита (0.6–1.3 мас. %). В некоторых анализах отмечены следы Na (0–1.7 мас. %), K (0.2–0.3 мас. %).

По содержаниям элементов-примесей, за исключением SiO₂, бактериоморфный лепидокрокит-*F* существенно уступает слоистым разновидностям гетита (см. табл. 1). Содержания элементов в нем близки к содержаниям в других разновидностях

Таблица 1. Элементы-примеси (г/т; Fe, Mg, Na, Ca, Zn – мас. %) в пирите, разновидностях гетита и лепидокрокита в курильщиках-диффузерах из гидротермального поля Рейнбоу

Table 1. Trace elements (g/t; Fe, Mg, Na, Ca, Zn – wt %) in pyrite and goethite and lepidocrocite varieties of the shimmering smokers of the Rainbow hydrothermal field

| Компонент | Py (n = 30) | | Gth-L1a (n = 30) | | Gth-L1b (n = 71) | | Lpc-Py (n = 37) | | Lpc-Po (n = 11) | | Lpc-R (n = 14) | | Lpc-F (n = 22) | |
|-----------|----------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|
| | Мед. | Макс. | Мед. | Макс. | Мед. | Макс. | Мед. | Макс. | Мед. | Макс. | Мед. | Макс. | Мед. | Макс. |
| B | 0.3 | 3.0 | 222 | 297 | 306 | 439 | 131 | 253 | 16 | 24 | 22 | 41 | 14 | 42 |
| Na, % | 0.01 | 0.07 | 1.26 | 2.28 | 1.03 | 2.21 | 0.35 | 1.26 | 0.13 | 0.27 | 0.10 | 0.16 | 0.16 | 0.37 |
| Mg, % | 11 | 0.006 | 0.11 | 0.24 | 0.54 | 1.1 | 0.04 | 0.4 | 0.04 | 0.07 | 0.02 | 0.04 | 0.04 | 0.07 |
| Al | 1.2 | 380 | 112 | 6700 | 172 | 2360 | 51 | 940 | 16 | 131 | 12 | 470 | 8.8 | 32 |
| Si, % | 0.03 | 0.09 | 1.43 | 3.12 | 1.98 | 5.49 | 1.0 | 4.49 | 1.39 | 4.80 | 0.06 | 0.12 | 2.17 | 9.80 |
| P | 104 | 156 | 2802 | 4561 | 3188 | 9090 | 269 | 1860 | 200 | 310 | 141 | 223 | 170 | 470 |
| K | 32 | 90 | 571 | 2740 | 794 | 1919 | 247 | 900 | 350 | 502 | 116 | 197 | 256 | 483 |
| Ca, % | 0.01 | 0.018 | 0.03 | 2.14 | 0.53 | 2.60 | 0.03 | 0.3 | 0.06 | 0.13 | 0.01 | 0.040 | 0.05 | 0.06 |
| Ti | 1.1 | 4.2 | 2.5 | 6.7 | 2.9 | 20 | 1.1 | 10 | 2.1 | 9.0 | 0.5 | 2.4 | 1.5 | 10 |
| V | 0.1 | 11 | 402 | 585 | 357 | 1294 | 3.3 | 136 | 0.1 | 0.8 | 0.3 | 6.7 | 0.3 | 1.0 |
| Cr | 0.5 | 3.1 | 19 | 36 | 33 | 132 | 2.6 | 23 | 2.6 | 9.0 | 1.9 | 11 | 1.2 | 166 |
| Mn | 22 | 249 | 1275 | 3223 | 757 | 1459 | 130 | 2190 | 73 | 159 | 261 | 501 | 79 | 1070 |
| Fe, % | 46 | 47 | 62 | 64 | 59 | 63 | 62 | 63 | 61 | 63 | 59 | 59 | 61 | 63 |
| Co | 500 | 3800 | 2328 | 4820 | 180 | 1741 | 216 | 2640 | 25 | 52 | 692 | 1297 | 48 | 66 |
| Ni | 0.5 | 4.1 | 7.0 | 15.3 | 3.4 | 8.0 | 2.0 | 20 | 1.7 | 4.2 | 1.7 | 3.3 | 0.6 | 6.0 |
| Cu | 200 | 3390 | 143 | 533 | 51 | 5800 | 146 | 7400 | 96 | 1330 | 68 | 340 | 164 | 640 |
| Zn, % | 0.6 | 7.4 | 1.8 | 5.0 | 0.5 | 1.96 | 0.82 | 5.48 | 3.09 | 8.40 | 0.84 | 1.4 | 3.6 | 7.6 |
| Ga | 0.5 | 17 | 0.4 | 1.2 | 0.3 | 1.4 | 0.4 | 1.0 | 3.2 | 6.9 | 0.2 | 1.2 | 3.5 | 11 |
| As | 2.6 | 132 | 213 | 377 | 194 | 554 | 40 | 2023 | 196 | 443 | 17 | 350 | 487 | 1230 |
| Rb | 0.6 | 1.6 | 4.8 | 40 | 5.0 | 12 | 1.6 | 8.7 | 0.8 | 1.6 | 0.3 | 0.8 | 0.7 | 2.1 |
| Sr | 0.4 | 2.7 | 23 | 225 | 301 | 7700 | 4 | 44 | 6 | 27 | 3.4 | 70 | 2.3 | 39 |
| Mo | 7.8 | 164 | 15 | 38 | 32 | 140 | 77 | 593 | 4.4 | 12 | 17 | 227 | 29 | 121 |
| Ag | 12 | 95 | 0.3 | 8.5 | 0.2 | 16 | 0.7 | 68 | 17 | 114 | 7.5 | 41 | 10 | 80 |
| Cd | 14 | 198 | 4.6 | 19 | 1.7 | 18 | 0.7 | 10 | 17 | 42 | 7.1 | 25 | 18 | 42 |
| Sn | 5.4 | 100 | 0.4 | 4.2 | 0.4 | 5.6 | 0.6 | 6.5 | 9 | 56 | 0.8 | 5.1 | 5 | 94 |
| Sb | 2.0 | 210 | 2.8 | 5.6 | 2.2 | 4.2 | 1.5 | 7.9 | 19 | 54 | 23 | 100 | 18 | 83 |
| Cs | 1.0 | 4.9 | 13 | 28 | 13 | 26 | 3.4 | 21 | 0.7 | 1.6 | 0.6 | 2.0 | 0.6 | 2.3 |
| Ba | 13 | 1490 | 11 | 71 | 56 | 77000 | 11 | 175 | 1.0 | 14 | 3.0 | 730 | 0.6 | 3.9 |
| La | 0.01 | 0.08 | 2.5 | 7.4 | 6.8 | 27 | 3.2 | 11 | 0.02 | 0.07 | 0.15 | 1.1 | 0.04 | 0.1 |
| Ce | 0.02 | 0.18 | 2.0 | 5.7 | 4.9 | 18 | 2.9 | 13 | 0.04 | 0.3 | 0.2 | 2.4 | 0.02 | 0.4 |
| Pr | ПО | 0.02 | 0.2 | 0.5 | 0.3 | 1.4 | 0.2 | 1.0 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.1 | 0.01 | 0.1 |
| Nd | ПО | 0.05 | 0.6 | 1.2 | 1.1 | 4.0 | 0.5 | 2.4 | 0.01 | 0.1 | 0.1 | 0.7 | 0.01 | 0.4 |
| Sm | ПО | 0.02 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.6 | 0.04 | 0.29 | 0.05 | 0.2 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.1 |
| Eu | ПО | 0.01 | 0.8 | 2.6 | 1.6 | 5.3 | 0.9 | 4.2 | 0.06 | 1.1 | 0.03 | 0.13 | 0.07 | 1.0 |
| W | 2.8 | 24 | 2.3 | 13 | 1.8 | 400 | 4.6 | 169 | 11 | 19 | 3 | 140 | 20 | 115 |
| Au | 0.1 | 1.9 | 0.01 | 0.08 | 0.002 | 0.08 | 0.03 | 0.5 | 0.011 | 0.3 | 0.4 | 2.9 | 0.02 | 0.4 |
| Tl | 2.2 | 22 | 1.6 | 27 | 2 | 17 | 7.0 | 69 | 4.0 | 8.3 | 7.6 | 41 | 4.4 | 12 |
| Pb | 39 | 493 | 289 | 3620 | 4.2 | 780 | 181 | 3530 | 826 | 3080 | 101 | 639 | 781 | 3600 |
| U | 0.2 | 1.0 | 5.1 | 12 | 5.2 | 18 | 7.8 | 24 | 1.2 | 2.2 | 0.7 | 3.5 | 0.9 | 2.5 |

Здесь и в табл. 2, 3: Py – пирит; гетит: Gth-L1a – порошокатый микрослоистый, Gth-L1b – микрокристаллический микрослоистый; лепидокрокит: Lpc-Py – псевдоморфный по пириту, Lpc-Po – псевдоморфный по пирротину, Lpc-R – радиально-пластичатый крустификационный, Lpc-F – бактериоморфный крустификационный. Данные ЛА-ИСП-МС анализа, n – количество анализов, мед. – медианные содержания, макс. – максимальные содержания.

Here and in Tables 2 and 3: Py – pyrite; goethite: Gth-L1a – powdery microlayered, Gth-L1b – microcrystalline microlayered; lepidocrocite: Lpc-Py – pseudomorphic by pyrite, Lpc-Po – pseudomorphic by pyrrhotite, Lpc-R – radially-lamellar crustification, Lpc-F – bacteriomorphic crustification. LA-ICP-MS analysis data, n – number of analysis, мед. – median contents, макс. – maximum contents.

лепидокрокита. Исключение представляют аномально высокие содержания Mn, Pb, As и Si.

Корреляционные ряды

Методом максимального корреляционного пути (Смирнов, 1981) рассчитаны минералого-геохимические ассоциации для каждой разновидности оксигидроксидов железа (табл. 2).

Первая и вторая ассоциации химических элементов, рассчитанные для гетита-*Ia* (*Gth-L1a*) и гетита-*Iб* (*Gth-L1б*) характерны для сфалерита, содержащего примесь халькопирита или ковеллина (см. табл. 2). Эти же элементы по расчетам попадают в группу сближенных ассоциаций – III, IV, V. Для обеих разновидностей гетита устойчивой является ассоциация V, As, P как элементов, изоморфно замещающих друг друга в фосфатах. Содержания РЗЭ находятся в тесной зависимости друг от друга, образуя обособленную ассоциацию. Характерной для гетита-*Iб* является ассоциация VIII щелочных элементов. Однако Cs находится в конце корреляционного пути, рассчитанного для гетита-*Ia*. Для гетита-*Ia*, как и для других разновидностей оксигидроксидов железа, установлена сильная положительная корреляция Ca со Sr, связанная с примесью ангидрита и/или кальцита. Но в корреляционном ряду, рассчитанном для гетита-*Iб*, Sr ассоциирует с Ba. Особый интерес вызывают ассоциации гидрогенных элементов (U, Mo, W).

Псевдоморфозы лепидокрокита-*Py* по пириту характеризуются своими минералого-геохимическими ассоциациями. Редкие земли в ассоциации с U локализуются в начале корреляционного пути (см. табл. 2). В ассоциации II сильная связь Tl с Mn и Pb объясняется присутствием микровключений галенита и, вероятно, микропримесей колломорфного пирита и гидроксидов Mn, обычно обогащенных Tl. Ассоциация III отражает приуроченность Au к реликтам сфалерита-вюртцита. Положительный коэффициент корреляции Cu и Ag свидетельствует о присутствии вторичных сульфидов меди, обычно обогащенных Ag (Масленников и др., 2019). В корреляционном ряду сохраняется связь V с P и Ca с Sr – изоморфно совместимых элементов в фосфатах и кальците, соответственно. Интересно, что Si соседствует с ассоциациями VII и VIII гидрогенных элементов океанской воды (см. табл. 2). Корреляция Sb и As с Mo наводит на мысль о формировании тетраэдрит-теннантита при участии морской воды. Ассоциация XI наследует положительную корреляционную связь Co и Ni, характерную для исходного пирита.

В корреляционном ряду, рассчитанном для апопиритинового лепидокрокита-*Po*, РЗЭ находятся в одной ассоциации (I) с U так же, как это рассчитано для апопиритового лепидокрокита-*Py* (см. табл. 2). Лишь Sm находится в одной ассоциации (VII) с Mo и Mn, а La и Pr находятся в конце корреляционного пути. Однако для апопиритино-

Таблица 2. Корреляционные ряды элементов-примесей в оксигидроксидах железа труб мерцающих курильщиков гидротермального поля Рейнбоу

Table 2. Correlation ranges of trace elements in iron oxyhydroxides of the shimmering smokers of the Rainbow hydrothermal field

| Минерал | Ассоциации элементов-примесей |
|-------------------------|---|
| Гетит- <i>L1a</i> | I(Sn + Ag + Al + Ga + Cu + Au) + II(Ni + Co + Zn + Mn + Mg) – Cr + III(V + As + P) + III(Na + Rb + K) + IV(Pb + Tl) + V(Sr + Ca) + Ba + VI(Eu + Ce + Pr + La + Nd + Sm) + VII(B + Si) + VIII(U + W) – IX(Mo + Sb) – X(Ti + Cd) – Cs |
| Гетит- <i>L1б</i> | I(Nd + Pr + Ce + La + Eu) + II(As + V + Cr + P + Mg + Ca + Ti + Al) + III(Ga + Sn + Cd) + IV(Zn + Co) + V(Au + Cu + Ag) + VI(Tl + Ba + Sr) + VII(Mo + U + W) – Pb + VIII(Cs + Rb + Na + K) – IX(B + Ni) – X(Mn + Si) |
| Лепидокрокит- <i>Py</i> | I(Pr + Ce + Nd + Eu + La + Sm + U) + II(B + Pb + Mn + Tl) + III(Au + Sn + Cd) + IV(Cu + Ag + Cr + Al) + V(V + P) + VI(Sr + Ca) + VII(Si + Na + K) + VIII(Rb + Cs + Mg) – IX(Ga + Ba) – Eu – X(Sb + Mo + As) – XI(Co + Ni) – Ti – W – Zn |
| Лепидокрокит- <i>Po</i> | I(Nd + Ce + Eu + U) + II(Pb + Cu + Sr + Ba) + III(Al + Cr) + IV(Ni + V) – K – P – V(Ga + Zn + Ag + Si + As) – Ti – Sn – Sb – VI(Rb + Na + Cs + Mg) – VII(Mn + Sm + Mo + Tl) – B – W – VIII(Co + Au + Cd + Ca) – Pr – La |
| Лепидокрокит- <i>R</i> | I(Nd + Ce + Sm + Cr + K) + II(La + Pr + Ti) – III(Zn + Co + Ag) + IV(Cd + Sn + Pb + As + W + Mo + U + Tl) + V(Au + Sb) – Ni – V(Cu + Al + Ga) + VI(Si + Na + B + Mn) – VII(Eu + Ca + Sr + Ba) – VIII(Rb + Cs + V + P) – Mg |
| Лепидокрокит- <i>F</i> | I(U + Mo) + II(As + Ga + Sn + Sb) + III(W + Eu + Ce + Sr + Ca + Pb + Nd + Sm) – IV(Ti + Pr + Si + La + Ba) + V(Na + Zn + V + Al + Cu + Ag) – VI(P + Au + Tl + Mn) – VII(Cd + Co + Ni) – VIII(Rb + Mg + K + Cs + B) – Cr |

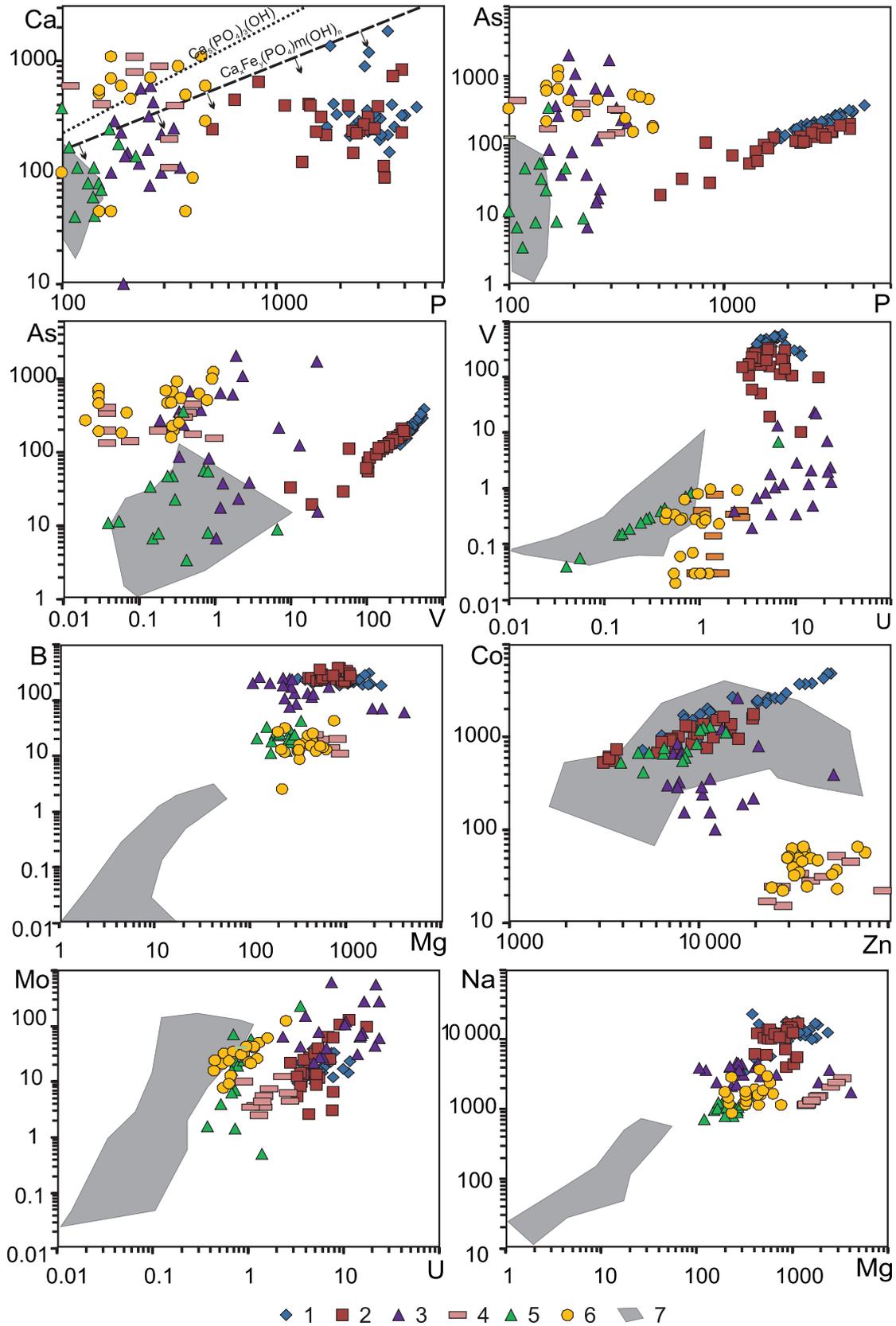


Рис. 4. Диаграммы P–Ca, P–As, V–As, U–V, Mg–B, Zn–Co, U–Mo, Mg–Na, иллюстрирующие влияние гидрогенной составляющей на состав различных морфогенетических разновидностей оксигидроксидов железа.

Гетит: 1 – порошковатый микрослоистый, 2 – микрокристаллический микрослоистый; разновидности лепидокрокита: 3 – псевдоморфный по пириту, 4 – псевдоморфный по пирротину, 5 – радиально-пластинчатый крустификационный, 6 – бактериоморфный крустификационный; 7 – поле содержаний химических элементов в пирите. Данные ЛА-ИСП-МС анализа – в г/т. Линии апатита и гидрооксифосфата Fe–Ca построены с использованием данных (Дубинин, 2006).

Fig. 4. Binary diagrams P–Ca, P–As, V–As, U–V, Mg–B, Zn–Co, U–Mo, Mg–Na illustrating the influence of the hydrogenic components on the composition of various morphogenetic varieties of goethite.

1 – powdery microlayered; 2 – microcrystalline microlayered; varieties of lepidocrocite: 3 – pseudomorphic by pyrite, 4 – pseudomorphic by pyrrhotite; 5 – radial-lamellar crustification; 6 – bacteriomorphic crustification; 7 – the field of chemical element contents in pyrite. LA-ICP-MS data in g/t. Apatite and Fe–Ca hydroxophosphate lines were constructed using data from (Dubinin, 2006).

вого гетита характерна корреляция Sr с Ba, тогда как содержания Sr в апопиритовом лепидокроките-*Pu* в большей степени находятся в зависимости от содержания Ca. Кальций, как и Si, входит в ассоциации (V, VIII), характерные для реликтового вюртцита-сфалерита. Устойчивой остается ассоциация VI, содержащая элементы, характерные для океанической воды (Rb, Na, Cs, Mg).

В ряду, рассчитанном для радиально-пластинчатого лепидокрокита-*R*, РЗЭ находятся в одной группе с Cr, K, Ti в начале корреляционного пути (см. табл. 2). Ассоциации III, IV и V, содержащие изоморфные элементы сульфидов цинка, включают также водородную группу элементов (W, Mo, U) и элементы, характерные для галенита (Pb, Tl). Ассоциация Ca, Ba, Sr, свойственная барит-карбонатным агрегатам, содержит Eu. Интересно, что P и V, характерные для фосфатов, присутствуют совместно в одной ассоциации с щелочными элементами океанской воды (Rb, Cs), тогда как Mg находится в конце корреляционного пути.

Отличительной особенностью бактериоморфного лепидокрокита-*F* является ассоциация U и Mo, которая находится в начале корреляционного пути. Ассоциации II, V и VII соответствуют спектру элементов, свойственных микровключениям вюртцита-сфалерита. Чуждые элементы в этих ассоциациях – Na и V, т. е. элементы, более характерные для водородных ассоциаций. РЗЭ группируются совместно с Si, Ba, Ca, Sr и Pb в ассоциациях III и IV. Ассоциация элементов VIII, свойственная для океанической воды, локализуется в конце корреляционного пути (см. табл. 2).

Наиболее выраженные корреляционные зависимости представлены на диаграммах (рис. 4). На диаграмме P–Ca большинство точек, за исключением некоторых соответствующих бактериоморфным разновидностям лепидокрокита-*F* и псевдоморфозам лепидокрокита-*Po* по пирротину, попадает в поле за пределами линии стехиометрического состава апатита, локализуясь в области гидрооксифосфатов Ca–Fe. На диаграмме P–As положительная корреляция содержаний этих элементов характерна только для слоистых агрегатов гетита-*L1a* и -*L1b*. Эта же картина наблюдается на диаграмме V–As. Отчетливую положитель-

ную корреляцию V и U видно на соответствующей диаграмме только для разновидностей лепидокрокита, локализующихся внутри оболочки труб, тогда как для слоистых агрегатов гетита-*L1a* и -*L1b* эта корреляция отсутствует. Вероятно, сменился механизм концентрации этих элементов. На диаграмме Mg–B прямая корреляция очевидна лишь для пирита. Тем не менее микрослоистые агрегаты гетита-*L1a* и -*L1b* в большей степени насыщались B по сравнению с крустификационными разновидностями лепидокрокита. Положительная корреляция Zn и Co, характерная для слоистых гетитовых агрегатов, нарушена для разновидностей лепидокрокита. Содержания Co в слоистых разновидностях гетита-*1a* и -*1b* такие же высокие, как и в пирите. Псевдоморфозы лепидокрокита-*Po* по пирротину и бактериоморфный лепидокрокит-*F* характеризуются относительно низкими содержаниями Co при высоких содержаниях Zn, что может свидетельствовать в пользу других условий и механизмов формирования сульфидов цинка и концентрирования Co. На диаграмме U–Mo положительная корреляция этих элементов угадывается только для пирита и для каждой разновидности оксигидроксидов железа в отдельности (см. рис. 4). Влияние океанической воды в целом увеличивается в ряду от пирита к слоистым разновидностям гетита на диаграмме Mg–Na. Однако для каждой разновидности оксигидроксидов железа, за исключением псевдоморфоз лепидокрокита-*Po* по пирротину, такая зависимость не проявляется (см. рис. 4).

Спектры РЗЭ

Содержания РЗЭ в изученном пирите крайне низкие по сравнению с содержаниями в агрегатах гетита (см. табл. 1). Самые высокие содержания характерны для поверхностных микрослоистых разновидностей гетита, а также для подстилающих их псевдоморфоз лепидокрокита по пириту. Гораздо ниже содержания РЗЭ в крустификационных разновидностях лепидокрокита, локализующихся внутри оболочек труб курильщико-диффузеров. Минимальными содержаниями тяжелых РЗЭ отличаются агрегаты радиально-пластинчатого лепидокрокита, нарощенного на псевдоморфозы лепидокрокита по

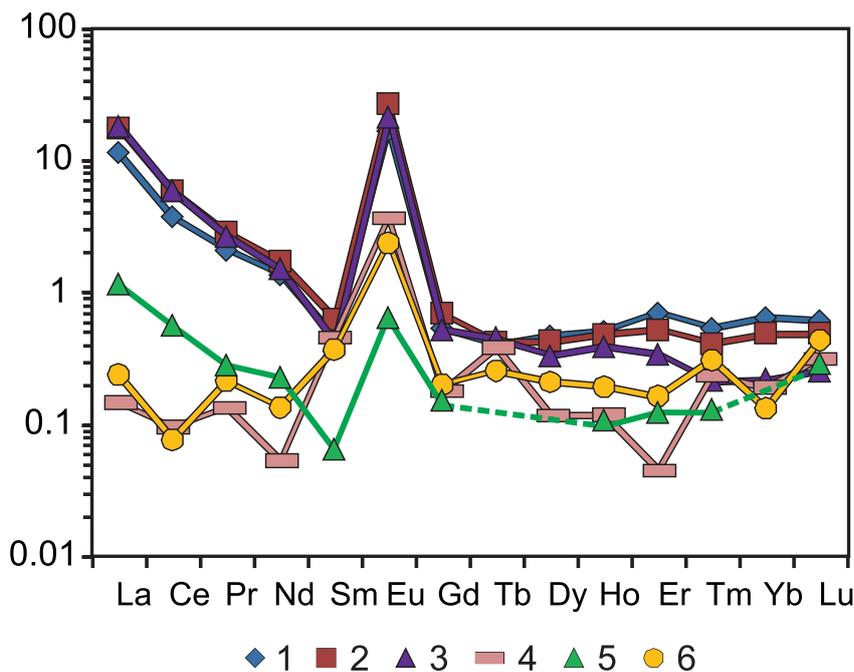


Рис. 5. Спектры средних содержаний РЗЭ в оксигидроксидах железа, нормированные по содержаниям РЗЭ в хондрите.

Пояснения – см. рис. 4.

Fig. 5. Chondrite-normalized REE plots (average contents) in varieties of iron oxyhydroxides.

Explanations – see Fig. 4.

пириту. Спектры всех этих приповерхностных разновидностей гетита показывают обогащение легкими РЗЭ. Содержания РЗЭ и характер спектров близки в псевдоморфозах лепидокрокита по кристификационному пирротину и бактериморфных кристификациях лепидокрокита. Ярким признаком всех проанализированных разновидностей оксигидроксидов железа является аномальный Eu-максимум, тогда как Ce-минимум проявлен слабо (рис. 5).

Ряды коэффициентов концентрации

Средние содержания химических элементов в разновидностях оксигидроксидов железа нормированы по средним содержаниям этих же элементов в пирите, встречающемся в оболочках труб курильщиков-диффузеров (табл. 3). Полученные ряды в определенной мере различают элементы гидрогенной и гидротермальной составляющих. Среди гидрогенных элементов доминируют V, B, Sr, РЗЭ, Mg, Ca, Na, K, Cr, U, Rb, а также элементы, имеющие двойственную природу (Pb, As, Ni, Co, Mo и др.). Последние элементы обычно локализуются ближе к середине концентрационного ряда. Типичные гидротермальные элементы (Cu, Zn, Ga, Ba, Sb, Cd, Au, Ag, Sn) находятся в конце концентрационного ряда. По мере перехода от поверх-

ностных микрослоистых агрегатов гетита к разновидностям лепидокрокита, локализующимся внутри оболочек труб, роль элементов гидрогенной ассоциации снижается (см. табл. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отличительной особенностью поверхности курильщиков на гидротермальном поле Рейнбоу является обилие слоистых лимонитов, сложенных гетитом, и более редкими ферригидритом, протоферригидритом и гематитом (Богданов и др., 2006) с примесью барита, опала, самородной серы, также реликтов сфалерита, пирита и пирротина. Считается, что корки возникли не только в результате замещения сульфидных минералов, но и непосредственно при истечении гидротермального раствора (Викентьев и др., 2000; Богданов и др., 2002, 2006). Однако на участках истечения горячих растворов на поверхности труб как черных, так и мерцающих курильщиков обычно доминируют черные порошковатые сульфидные отложения. Сажистые сульфидные отложения концентрируются в верхней части шпиль мерцающих курильщиков, тогда как в нижней почти на поверхности труб и на цоколе количество слоистого гетита возрастает. Очевидно, при падении температуры черный

Таблица 3. Ряды коэффициентов концентрации химических элементов разновидностей оксигидроксидов железа относительно средних содержаний в пирите**Table 3.** The ranges of concentration coefficients of chemical elements of iron oxyhydroxides varieties relative to the average contents in pyrite

| Коэффициенты концентрации | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----|-------|-------|-----|-------|-----|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| Гетит- <i>L1a</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| V | B | La | Sr | Na | Mg | Ce | Ca | Si | Mn | P | Cr | U | K | As | Al | Rb | Ni |
| 532 | 349 | 153 | 82 | 75 | 75 | 65 | 48 | 46 | 30 | 26 | 26 | 22 | 18 | 15 | 13 | 8.7 | 8.4 |
| Cs | Pb | Co | Ti | Zn | Tl | Fe | W | Mo | Cu | Ga | Ba | Sb | Cd | Au | Ag | Sn | |
| 7.9 | 7.1 | 2.8 | 2.1 | 1.5 | 1.4 | 1.4 | 0.5 | 0.42 | 0.37 | 0.20 | 0.20 | 0.17 | 0.17 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | |
| Гетит- <i>L1б</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sr | V | B | La | Mg | Ce | Ca | Si | Na | Cr | P | U | K | Mn | As | Ba | Al | Cs |
| 625 | 577 | 480 | 440 | 291 | 157 | 101 | 73 | 61 | 54 | 33 | 22 | 21 | 17 | 15 | 15 | 11 | 7.7 |
| Rb | Ni | W | Ti | Pb | Fe, % | Mo | Tl | Co | Zn | Cu | Ga | Sb | Cd | Ag | Sn | Au | |
| 6.5 | 3.8 | 3.7 | 2.9 | 2.3 | 1.3 | 0.9 | 0.7 | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | |
| Лепидокрокит- <i>Py</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| La | B | Ce | Mg | Si | U | V | Na | As | Sr | Mn | Ca | K | Pb | W | Cr | Al | Tl |
| 239 | 216 | 108 | 61 | 36 | 34 | 28 | 22 | 17 | 14 | 13 | 9.7 | 8.5 | 8.1 | 6.5 | 5.3 | 4.8 | 4.5 |
| P | Ni | Rb | Cs | Mo | Cu | Ti | Fe, % | Zn | Co | Ba | Ag | Au | Ga | Sb | Sn | Cd | |
| 4.0 | 3.6 | 3.5 | 3.4 | 2.9 | 1.7 | 1.6 | 1.4 | 0.9 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.12 | 0.07 | 0.06 | |
| Лепидокрокит- <i>Po</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | Mg | B | As | Pb | Ca | Sr | K | Na | U | Cr | Zn | W | Ti | La | Ni | Mn | Ce |
| 53 | 30 | 25 | 17 | 15 | 15 | 14 | 9.3 | 9.3 | 4.9 | 3.8 | 2.8 | 2.4 | 2.4 | 2.0 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |
| Ga | P | Al | Sb | Tl | Fe, % | Sn | Ag | Rb | Cd | Cu | Cs | V | Au | Mo | Ba | Co | |
| 1.6 | 1.6 | 1.5 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.2 | 1.1 | 1.0 | 0.6 | 0.6 | 0.4 | 0.3 | 0.24 | 0.14 | 0.04 | 0.03 | |
| Лепидокрокит- <i>R</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B | Sr | La | Mg | Ce | Mn | Na | Cr | U | K | As | W | Ca | Tl | Al | Ni | Au | Pb |
| 35 | 16 | 16 | 15 | 9.9 | 6.5 | 5.9 | 3.9 | 3.6 | 3.5 | 3.2 | 3.1 | 3.1 | 2.8 | 2.6 | 2.2 | 1.9 | 1.8 |
| Si | Sb | Fe, % | P | V | Co | Mo | Ba | Zn | Ag | Ti | Rb | Cs | Cd | Cu | Ga | Sn | |
| 1.8 | 1.5 | 1.3 | 1.3 | 1.1 | 1.0 | 0.8 | 0.7 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.15 | 0.08 | |
| Лепидокрокит- <i>F</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | As | Mg | B | Ca | Pb | Cr | Na | Sr | K | W | U | La | Mn | Zn | Ga | P | Ti |
| 86 | 35 | 27 | 26 | 16 | 14 | 14 | 10 | 8.0 | 7.1 | 5.9 | 3.5 | 3.2 | 3.0 | 2.9 | 2.0 | 2.0 | 1.7 |
| Tl | Sb | Ce | Fe, % | Ni | Rb | Sn | Mo | Ag | Cd | Cu | Al | Cs | V | Au | Co | Ba | |
| 1.5 | 1.5 | 1.3 | 1.3 | 1.2 | 1.1 | 0.9 | 0.8 | 0.8 | 0.6 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.3 | 0.05 | 0.01 | |

сульфидный осадок, отложившийся на поверхности раскаленных труб, замещается гетитом. Доминирующий синтез гетита, по сравнению с другими оксигидроксидами железа, возможен при высокой концентрации Fe(III) (Водяницкий, 2010).

Псевдоморфный лепидокрокит, образовавшийся по колломорфному пириту, обычно подстилает инкрустации слоистого гетита. Лепидокрокит также проникает во внутренние участки оболочек труб, где он замещает крустификации пирротина и бактериальные пленки на стенках боковых гидротермальных каналов-сателлитов. Там же формирует-

ся крустификационный радиально-пластинчатый лепидокрокит. Несмотря на аномально высокие содержания Zn, лимонит слабо замещает кристаллы вюртцита и почти не замещает халькопирит и изокубанит. На других ранее изученных гидротермальных полях, например, на поле Победа (СХ), доминирует псевдоморфная разновидность гетита, образовавшаяся как по пириту, так и по кристаллам пирротина, а тонкослоистые лимонитовые корки имеют подчиненное значение (Maslennikov et al., 2023). Отчетливые псевдоморфозы гетита по колломорфному пириту встречены на флангах гидро-

термального поля ТАГ (Масленников и др., 2019). Гораздо реже встречаются псевдоморфозы гетита по оруденелым вестиментиферам (Галапагосский центр) (Масленников и др., 2016).

Впервые установлено, что по направлению к внутренним частям оболочек труб гетит и рентгеноаморфные фазы железа сменяются лепидокрокитом. Считается, что основные факторы, способствующие синтезу лепидокрокита, сводятся к следующим: а) переменный редокс-потенциал, обеспечивающий как образование реакционноспособного Fe(II), так и его гидролиз и последующее окисление до лепидокрокита; б) низкое содержание Al и Si в растворах, г) слабокислая реакция среды, д) низкая температура (Водяницкий, 2010). Лимитирующим фактором образования лепидокрокита является исходный дефицит Fe(II). Степень окристаллизованности частиц лепидокрокита зависит также от концентрации Fe(II) в растворе: чем она выше при хемогенном синтезе, тем выше степень окристаллизованности. Но и постоянно низкий окислительный потенциал тормозит синтез лепидокрокита. Сильно окислительные условия приводят к трансформации лепидокрокита в гетит (Schwertmann, Taylor, 1989). Очевидно, на поверхности труб, где доминирует гетит, условия минералообразования были более окислительными, чем внутри оболочек труб курильщиков-диффузеров, где преобладает лепидокрокит. В высокотемпературных черных курильщиках поля Рейнбоу место лепидокрокита занимает магнетит.

Субмаринные железные шляпы (“госсаны”) обычно считаются “поглотителями” металлов, таких как Pb, Cu, Zn, Ag и Au, посредством адсорбции и соосаждения (Bruemmer et al., 1988; Hrischeva, Scott, 2007). Однако в гетитах гидротермального поля Рейнбоу могут представлять интерес лишь повышенные содержания Zn (1–8.4 мас. %) и Co (до 0.5 мас. %) (см. табл. 1, рис. 4). Содержания Co в гетитах поля Рейнбоу гидротермальных полей гораздо выше, чем в гетитах многих других гидротермальных полей современного океана (Maslennikov et al., 2023).

По сравнению с гидротермальным пиритом все разновидности гетита имеют наиболее высокие содержания V, U, Sr, Si, Ca, As, P, Sr, Ba, P, Ca, As и Sr. Содержания других элементов в гетитах поля Рейнбоу крайне низкие. Особенно это касается элементов высокотемпературной ассоциации (Se, Bi, Te). Лишь в лимонитах, покрывающих некоторые курильщики, иногда можно встретить значимые содержания этих элементов, а также Au (Масленников и др., 2019).

Ассоциация Zn, Co, Cd, Sb, Sn, Mn, Ga, Tl и Ag характерна для всех разновидностей оксигидроксидов железа изученных курильщиков-диффузеров. Положительная корреляция большинства этих элементов объясняется изоморфными замещениями в решетке реликтовых сульфидов Zn (Cook et al.,

2009). С этими элементами в одной ассоциации находится Pb, который присутствует в форме галенита и тонкодисперсного англезита, широко представленных и на других палеогидротермальных полях (Monecke et al., 2016; Масленников и др., 2019).

Повышенные содержания и тесная корреляция Mg, B, U, Mo, Na, K и Ni характерны для всех разновидностей гетита. Содержания этих элементов, по сравнению с гетитом, гораздо ниже в лепидокроките при минимальных значениях в исходном пирите. Высокотемпературные гидротермальные флюиды обычно обеднены Mg, поэтому относительное обогащение Mg гетита, по сравнению с пиритом, позволяет предположить влияние морской воды на процессы окисного железнакопления. Предполагается, что эти элементы поступали из морской воды и по-разному участвовали при формировании различных разновидностей оксигидроксидов железа. Такие элементы, как B, Cs, Rb, Na и K, скорее всего, проникают в поры апосульфидного лимонита вместе с морской водой, так как имеют положительные корреляции с Mg. Содержания этих элементов возрастают в ряду от пирита и лепидокрокита к слоистым разновидностям гетита.

Особое место занимает накопление U, который считается водородным элементом (Butler, Nesbitt, 1999). Гидротермальные флюиды, выходящие на морское дно, обеднены ураном, а первичные гидротермальные сульфиды, отложившиеся из этих флюидов, имеют низкие содержания урана (Mills et al., 1994; Ауцурова et al., 2018). Обогащение V и U оболочки труб – результат окислительно-восстановительной мобилизации V(VI) в V(IV) и U(VI) в U(IV) на окисляющихся поверхностях сульфидов (Butler, Nesbitt, 1999). Уранинит (UO₂) обнаружен в донных госсанах современных гидротермальных построек и в их древних аналогах – госсанитах на колчеданных месторождениях (Ауцурова et al., 2018). Ранее обогащение P и U поверхности зерен пирита гидротермального поля ТАГ интерпретировалось как признак микробного накопления U в металлоносных осадках (Mills et al., 1994). Однако бактериоморфная разновидность лепидокрокита на поле Рейнбоу по низким содержаниям U занимает промежуточное положение между сульфидами и слоистыми разновидностями гетита. Более того, обогащение ураном, связанное с поверхностями границы оксид-сульфид, не типично для полностью окисленных оксигидроксидных отложений железа (Mills et al., 1994). Это предположение подтверждается диаграммой V–U применительно к оксигидроксидам железа на поле Рейнбоу (см. рис. 4). Сильная положительная корреляция этих элементов ослабевает по направлению от бактериоморфного лепидокрокита к его псевдоморфной разновидности и затем исчезает в области слоистых разновидностей гетита. При тех же содержаниях U наблюдаются максимальные содержания V.

Разное поведение V и U на заключительных стадиях гальмиролиза связано с тем, что V продолжает накапливаться в составе гидроксофосфатов железа и кальция, тогда как U (IV) переходит в его растворимую форму U(VI).

Молибден имеет положительную корреляцию с U, но основное количество Mo накапливается в псевдоморфозах лепидокрокита по пириту по сравнению с другими разновидностями оксигидроксидов железа. Самая сильная положительная корреляция между U и Mo отмечается для бактериоморфного гетита (см. рис. 4). Очевидно, при образовании слоистых разновидностей гетита, часть Mo так же, как и U, возвращается в океанскую воду. Некоторые исследователи появление Mo в халькопирите труб курильщиков считают индикатором высокотемпературных флюидов (Halbach et al., 2003). Однако гораздо больше свидетельств в пользу преимущественно водородной природы этого элемента (Масленников и др., 2019; Maslennikov et al., 2023).

Гетит поля Рейнбоу нередко встречается совместно с баритом. В природных условиях барит может осаждаться при добавлении сульфата к богатой барием жидкости или, наоборот, добавлении бария к богатой сульфатами морской воде (Martinez-Ruiz et al., 2019; Леин, Кравчишина, 2021). В нашем случае окисление сульфидов приводит к увеличению дополнительного количества анионов SO_4^{2-} . Повышение содержания W в кристаллически-зернистом слоистом гетите, скорее всего, связано с присутствием гематита, обычно концентрирующего этот элемент. Содержания Sr в гетите выше, чем в пирите (см. табл. 1). Этот элемент может поглощаться гидроксидами железа из океанской воды в восстановительных условиях (Богданов и др., 2006), которые локально могут обеспечиваться окислением сульфидов.

Замечательной особенностью гетита поля Рейнбоу является тесная ассоциация Ca, Sr, As, P и V. Эти элементы демонстрируют сильную положительную корреляцию (см. табл. 2), а их содержание образует обширные области на корреляционных диаграммах (см. рис. 4). Сильная положительная корреляция Ca–Sr может быть связана с присутствием арагонита или биогенного апатита. Однако в зоне гальмиролиза Sr обычно выделяется из морской воды и абсорбируется на поверхности вторичных минералов и аморфных оксигидроксидов железа (Feely, 1991).

Корреляция P–As не случайна, поскольку P^{5+} и As^{5+} тетраэдрически координированы кислородом, имеют одинаковую электронную конфигурацию и проявляют аналогичный химический вид в водном растворе. Эти элементы в формах PO_4^{2-} и AsO_4^{2-} могут замещать друг друга в апатите. Однако на диаграмме P–Ca большинство точек на совпадает с линией стехиометрического состава апатита. Оксигидроксиды железа с их большой площадью по-

верхности микрочастиц также известны как потенциальные поглотители арсенатов и фосфатов. Неоднократно отмечалось, что гидротермальные оксигидроксиды железа играют огромную роль в геохимических круговоротах оксианионных элементов, таких как P, As и V (Rudnicki, Elderfield, 1993; German et al., 2002; Дубинин, 2006). Состав оксигидроксидов железа на диаграмме Ca–P широко рассредоточен и ограничен составом природных Ca–Fe гидроксофосфатов, которые широко распространены в металлоносных отложениях (Dubinin, 2001). В гидроксофосфатах Ca–Fe наблюдается повышенное содержание Sr (до 1.08 мас. %), а в хемогенном апатите – низкое содержание Sr (<0.1 мас. %) (Дубинин, 2006). Положительная корреляция V с P и As может свидетельствовать об аналогичном поведении VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} и PO_4^{3-} .

Изученный пирит содержит меньше Si, чем агрегаты оксигидроксидов железа (см. табл. 1). Окисление сульфидов приводит к снижению значений pH. Предполагается, что локальный низкий уровень pH благоприятствует осаждению Si из морской воды и гидротермальных флюидов. Самые высокие содержания Si связаны с бактериоморфным лепидокрокитом, поскольку полые трубочки нитчатых бактерий заполнены опалом, который и попал в СЭМ- и ЛА-ИСП-МС-анализы.

Изученный слоистый гетит характеризуется повышенными содержаниями Al по сравнению с лепидокрокитом. Содержание Al в гетите выше, чем в сульфидах и лепидокроките. Достигая максимума в слоистом гетите, содержания Al уменьшаются в лепидокроките по направлению вовнутрь труб курильщиков-диффузеров (см. табл. 1, 3). Положительная корреляция Al–Ga свойственна только слоистому гетиту, что, скорее всего, связано с присутствием глинистых минералов. Известно, что Ga^{3+} замещает Al^{3+} в силикатах, в частности, в бедном Al сапоните (Martin et al., 1998; Anantharamaiah et al., 2017). Однако эти элементы не имеют положительной корреляции с Si, поскольку кремнезем также встречается в форме опала. Очевидно, Al предпочтительнее входит в структуру гетита по сравнению с лепидокрокитом, а часть Ga принадлежит реликтам вюртцита-сфалерита. Известно, что в отличие от лепидокрокита гетит стабилизируется алюминием. В то же время Al – важный ингибитор синтеза лепидокрокита. Увеличение количества Al в растворе FeCl_2 в модельном опыте существенно уменьшало долю лепидокрокита, увеличивая долю гетита (Водяницкий, 2010). В придонных условиях источником Al могли служить осаждающиеся глинистые взвеси – продукты гальмиролиза вулканических стекол.

РЗЭ являются мощными индикаторами при изучении эволюции геохимических систем и широко используются для идентификации источников океанических РЗЭ и процессов смешивания в океанах

и гидротермально-осадочных системах, в частности вклада гидротермальных флюидов и морской воды. Известно, что РЗЭ встречаются в трехвалентном состоянии в большинстве природных условий и ведут себя химически когерентным образом. Исключение составляют Се и Еу, которые в определенных окислительно-восстановительных условиях могут вести себя аномально из-за образования частиц Ce^{4+} и Eu^{2+} (Mills, Elderfield, 1995). В нашем исследовании сульфиды демонстрируют очень низкие содержания РЗЭ, близкие или ниже предела обнаружения методом ЛА-ИСП-МС. Это согласуется с данными о том, что содержания РЗЭ в оксигидроксидах железа современных гидротермальных полей на два порядка выше, чем в сульфидах (Mills, Elderfield, 1995; Дубинин, 2006). Все разновидности гетита поля Рейнбоу демонстрируют положительные аномалии Еу, как и оксигидроксиды железа других гидротермальных полей. Однако отрицательные Се-аномалии выражены слабо при нормировании по содержанию их в хондрите (см. рис. 5). Отрицательная аномалия Се, вероятно, является результатом поглощения РЗЭ из океанической воды. Положительная аномалия Еу указывает на вклад гидротермального источника (Barrett et al., 1990; Mills, Elderfield, 1995; Дубинин, 2006). Положительная корреляция между всеми РЗЭ и Р, V и As предполагает, что РЗЭ могут также осаждаться вместе с комплексами PO_4^{3-} , VO_4^{3-} и AsO_4^{3-} . Fe-Са гидроксофосфаты обычно обогащены РЗЭ. Представления о гидротермальной природе Еу-аномалии неоднозначны. Большое количество сульфата может поглощать Eu^{2+} и выпадать в осадок в виде нерастворимого EuSO_4 (Sverjevsky, 1984). Однако Eu^{2+} легко окисляется до Eu^{3+} в насыщенной кислородом морской воде, и аномалия Еу будет уменьшаться. В этом случае Еу может фракционироваться от других РЗЭ в виде нерастворимого EuSO_4 при низких температурах и рН (Михайличенко и др., 1987). Такие локальные восстановительные условия могут возникать на поверхности окисляющихся сульфидов (Butler, Nesbitt, 1999).

Проблематичными остаются бактериоморфные агрегаты лепидокрокита-*F*, поскольку считается, что образование лепидокрокита и гетита обычно идет абиотическим путем, а ферригидрит и ферроксигит образуются при участии биоты (Водяницкий, 2010). Тем не менее подобные реликты нитчатых бактерий широко распространены в коллоидном пирите и оксидно-железистых отложениях как на древних, так и на современных колчеданных месторождениях (Maslennikov et al. 2012; Georgieva et al., 2022).

Заключение

1. На поверхности и внутри мерцающих курильщиков-диффузеров гидротермального поля Рейнбоу присутствуют в разной степени раскры-

сталлизованные агрегаты гетита. Во внутренних частях оболочек труб развиты псевдоморфные по пириту и пирротину, радиально-пластинчатые и бактериоморфные агрегаты лепидокрокита.

2. Все разновидности оксигидроксилов железа характеризуются повышенными содержаниями элементов среднетемпературной гидротермальной ассоциации как Zn и Co и незначительными содержаниями Cd, Mn, Ni, Ga, Sn, Pb и Sb. Элементы высокотемпературной гидротермальной ассоциации не показывают существенных концентраций.

3. Установлено, что по сравнению с гидротермальным пиритом все разновидности оксигидроксилов железа в разной степени обогащены элементами, характерными для океанской воды (Mg, Na, K, Sr, U, V, As, Mo, Ni, P, B, W, Cs и РЗЭ). Этими элементами в первую очередь обогащены микрослоистые агрегаты гетита, покрывающие трубы. По мере перехода от поверхностных агрегатов гетита к кристаллическим разновидностям лепидокрокита, локализующимся внутри оболочек труб, роль элементов гидрогенной ассоциации снижается.

4. Для элементов с разной валентностью (U, V, Mo, As, Cr) предлагаются различные механизмы накопления этих элементов в условиях гальмиролиза сульфидов и сорбции на локальных восстановительных барьерах. Элементы Mg, Na, K, Cs концентрируются в порах лимонита, а Sr, V, As, P, РЗЭ входят в состав предполагаемых гидрооксифосфатов. При этом предполагается, что Еу-аномалия может проявиться не только за счет гидротермального вклада, но и при гальмиролизе сульфидов, за счет восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} и осаждения европия в виде сульфата.

Разработка минералого-геохимических моделей гальмиролиза современных сульфидных построек заслуживает дальнейшего развития для сравнительного анализа с древними металлоносными отложениями.

Благодарности

Авторы благодарят капитана А.М. Сагалевица и экипаж судна “М. Келдыш” (рейс 50, 2005 г.), а также участников экспедиции акад. Н.С. Бортникова и проф. Ю.А. Богданова, за содействие в сборе каменных материалов, Е.В. Белогуб и П.В. Хворова за помощь в интерпретации рентгеновских данных, а также М.А. Рассомахина за выполнение части СЭМ-микроразборов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В. и др. (2002) Минералого-геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, САХ (36°04' с.ш.). *Геология руд. месторожд.*, **44**(6), 510-542.
- Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В. и др. (1997) Новый тип современной минералообразующей системы: “черные курильщики” гидротермаль-

- ного поля 14°45' с.ш., Срединно-Атлантический хребет. *Геология руд. месторожд.*, **39**(1), 68-90.
- Богданов Ю.А., Леин А.Ю., Лисицын А.П. (2015) Полиметаллические руды в рифтах Срединно-Атлантического хребта (15–40° с.ш.): минералогия, геохимия, генезис. М.: ГЕОС, 256 с.
- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. (2006) Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, 527 с.
- Богданов Ю.А., Сагалевич А.М., Гурвич Е.Г. и др. (1999) Подводные геологические исследования гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет). *Докл. РАН*, **365**(5), 657-662.
- Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Габлина И.Ф. и др. (2004) Зональные трубки “черных курильщиков” из гидротермального поля Рейнбоу (СAX 36°14' с.ш.). *Вестн. МГУ. Сер. 4. Геол.*, **3**, 35-48.
- Викентьев И.В., Бортников Н.С., Богданов Ю.А. и др. (2000) Минералогия гидротермальных отложений поля Рейнбоу в районе Азор (Атлантика). *Металлогения древних и современных океанов – 2000*. Миасс: УрО РАН, 103-109.
- Водяницкий Ю.Н. (2010) Гидроксиды железа в почвах (обзор литературы). *Почвоведение*, (**11**), 1341-1352.
- Габлина И.Ф., Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Богданов Ю.А., Кузнецова О.Ю., Старостин В.И., Фардуст Ф. (2004) Тетрагональная форма Cu₂-xS в современных гидротермальных рудах Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет, 36°14' с.ш.). *Новые данные о минералах*, **39**, 102-109.
- Дубинин А.В. (2006) Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 364 с.
- Леин А.Ю., Кравчишина М.Д. (2021) Геохимический цикл бария в океане. *Литология и полезн. ископаемые*, **4**, 293-310.
- Леин А.Ю., Черкашев Г.А., Ульянов А.А. и др. (2003) Минералогия и геохимия сульфидных руд полей Логачев-2 и Рейнбоу: черты сходства и различия. *Геохимия*, **3**, 304-328.
- Масленников В.В. (2006) Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 384 с.
- Масленников В.В. (2012) Морфогенетические типы колчеданных залежей как отражение режима вулканизмы. *Литосфера*, **5**, 96-113.
- Масленников В.В. (1999) Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 348 с.
- Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Целуйко А.С. (2016) Гидротермальные биоморфозы колчеданных месторождений: микротекстуры, микроэлементы и критерии обнаружения. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 388 с.
- Масленников В.В., Зайков В.В. (1991) О разрушении и окислении сульфидных холмов на дне Уральского палеоокеана. *Докл. АН СССР*, **319**(6), 1434-1437.
- Масленников В.В., Масленникова С.П., Леин А.Ю. (2019) Минералогия и геохимия древних и современных черных курильщиков. М.: Росс. академия наук, 832 с.
- Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Габлина И.Ф., Черкашев Г.А., Степанова Т.В. (2005) Минеральные ассоциации как показатели степени зрелости океанских гидротермальных сульфидных построек. *Литология и полезн. ископаемые*, **4**, 339-367.
- Михайличенко А.И., Миклин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. (1987) Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 232 с.
- Смирнов В.И. (1981) Корреляционные методы при парагенетическом анализе. М.: Недра, 174 с.
- Anantharamaiah P.N., Pattayil J. (2017) Effect of size and site preference of trivalent non-magnetic metal ions (Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺) substituted for Fe³⁺ on the magnetostriuctive properties of sintered CoFe₂O₄. *J. Phys. D Appl. Phys.*, **50**, 435005.
- Ayupova N.R., Melekestseva I.Y., Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Blinov I.A., Beltenev V.E. (2018) Uranium accumulation in modern and ancient Fe-oxide sediments: Examples from the Ashadze-2 hydrothermal sulfide field (Mid-Atlantic Ridge) and Yubileynoe massive sulfide deposit (South Urals, Russia). *Sediment. Geol.*, **367**, 164-174.
- Barrett T.J., Jarvis I., Jarvis K. (1990) Rare earth element geochemistry of massive sulfides-sulfates and gossans on the southern Explorer Ridge. *Geology*, **18**, 583-586.
- Bruemmer G.W., Gerth J., Tiller K.G. (1988) Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *Eur. J. Soil Sci.*, **39**, 37-52.
- Butler I.B., Nesbitt R.W. (1999) Trace element distributions in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: Insights from laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **167**, 335-345.
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini- Eidukat B., Melcher F. (2009) Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICP-MS study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4761-4791.
- Dekov V., Boycheva T., Hälenius U., Petersen S., Billström K., Stummeyer J., Kamenov G., Shanks W. (2011) Atacamite and paratacamite from the ultramafic-hosted Logatchev seafloor vent field (14°45' N, Mid-Atlantic Ridge). *Chem. Geol.*, **286**, 169-184.
- Dubinina A.V. (2001) Geochemistry of iron-calcium hydroxophosphates in pelagic sediments: Origin and compositional evolution in the course of diagenesis. *Geochem. Int.*, **39**, 585-596.
- Edmonds H.N., German C.R. (2004) Particle geochemistry in the Rainbow hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 759-772.
- Edwards K.J. (2004) Formation and Degradation of Seafloor Hydrothermal Sulfide Deposits. *Spec. Pap. Geol. Soc. Amer.*, **379**, 83-96.
- Feely R.A., Tefry J.H., Massoth G.J., Metz S. (1991) A comparison of the scavenging of phosphate and arsenic from seawater by hydrothermal iron oxyhydroxides in the Atlantic and Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.*, **38**, 617-623.
- Fouquet Y., Charlou J.L., Ondreas H. et al. (1997) Discovery and first submersible investigations on the Rainbow Hydrothermal Field on the MAR (36°14' N). *EOS (Transactions, American Geophysical Union)*, **78**, F832.
- Georgieva M.N., Little C.T.S., Herrington R.J., Boyce A.J., Zerkle A.L., Maslennikov V.V., EIMF, Glover A.G. (2022) Sulfur isotopes of hydrothermal vent fossils and insights into microbial sulfur cycling within a lower Paleozoic (Ordovician-early Silurian) vent community. *Geobiology*, **20**(4), 465-478.
- German C.R., Colley S., Palmer M.R., Khripounoff A.,

- Klinkhammer G.P. (2002) Hydrothermal plume-particle fluxes at 13° N on the East Pacific Rise. *Deep. Sea Res. Pt I. Oceanogr. Res. Pap.*, **49**, 1921-1940.
- German Ch.R., Klinkhammer G.P., Rudnicki M.D. (1996) The Rainbow hydrothermal plume, 36°15'N, MAR. *Geophys. Res. Lett.*, **23**(21), 2979-2982.
- Gurvich E.G. (2006) *Metalliferous Sediments of the World Ocean*. Berlin, Springer, 430 p.
- Halbach P., Blum N., Münch U., Plüger W., Garbe-Schönberg D., Zimmer M. (1998) Formation and decay of a modern massive sulfide deposit in the Indian Ocean. *Miner. Depos.*, **33**, 302-309.
- Halbach P.E., Fouquet Y., Herzig P. (2003) Mineralization and compositional patterns in deepsea hydrothermal systems. *Energy and Mass Transfer in Marine Hydrothermal*. (Eds P.E. Halbach, V. Tunnicliffe, J.R. Hein). Berlin, Dahlem Univ. Press, 85-122.
- Hannington M.D. (1993) The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern seafloor. *Canad. Mineral.*, **31**, 945-956.
- Hannington M.D., Thompson G., Rona P.A., Scott S.D. (1988) Gold and native copper in supergene sulphides from the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*, **333**, 64-66.
- Hekinian R., Hoffert M., Larque P., Cheminee J.L., Stoffers P., Bideau D. (1993) Hydrothermal Fe and Si oxyhydroxide deposits from South Pacific intraplate volcanoes and East Pacific rise axial and off-axial regions. *Econ. Geol.*, **88**, 2099-2121.
- Herzig P.M., Hannington M.D., Scott S.D., Maliotis G., Rona P.A., Thompson G. (1991) Gold-rich sea-floor gossans in the Troodos Ophiolite and on the Mid-Atlantic Ridge. *Econ. Geol.*, **86**, 1747-1755.
- Hrischeva E., Scott S.D. (2007) Geochemistry and morphology of metalliferous sediments and oxyhydroxides from the Endeavoursegment, Juan de Fuca Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 3476-3497.
- Lalou C., Bricet E. (1980) Anomalously high uranium contents in the sediment under Galapagos hydrothermal mounds. *Nature*, **284**, 251-253.
- Lein A.Y., Bogdanov Y.A., Maslennikov V.V., Li S., Ulyanova N.V., Maslennikova S.P., Ulyanov A.A. (2010) Sulfide minerals in the Menez Gwen nonmetallic hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge). *Lithol. Miner. Resour.*, **45**, 305-323.
- Li X., Wang J., Chu F., Wang H., Li Z., Yu X., Bi D., He Y. (2016) Variability of Fe isotope compositions of hydrothermal sulfides and oxidation products at mid-ocean ridges. *J. Mar. Syst.*, **180**, 191-196.
- Lytkevich A.D., Gablina I.F., Dara O.M., Yapaskurt V.O., Shcherbakov V.D., Somov P.A. (2022) Mineral Phases of Zinc in Ore-Bearing Sediments of the Pobeda Hydrothermal Cluster (17°07'45"-17°08'70" N MAR). *Lithol. Miner. Resour.*, **57**, 404-420.
- Martin F., Petit S., Decarreu A., Ildefonse P., Graubit O., Beziat D., de Parseval P., Noa Y. (1998) Ga/Al substitutions in synthetic kaolinites and smectites. *Clay Miner.*, **33**, 231-241.
- Martinez-Ruiz F., Paytan A.M., Gonzalez-Muñoz T., Jroundi F., Abad M.M., Lam P.J., Bishop K.B., Horner T.J., Morton P.L., Kastner M. (2019) Barite formation in the ocean: Origin of amorphous and crystalline precipitates. *Chem. Geol.*, **511**, 441-451.
- Maslennikov V.V., Cherkashov G.A., Firstova A.V., Ayupova N.R., Beltenev V.E., Melekestseva I.Yu., Artemyev D.A., Tseluyko A.S., Blinov I.A. (2023) Trace Element Assemblages of Pseudomorphic Iron Oxyhydroxides of the Pobeda-1 Hydrothermal Field, 17°08'70" N, Mid-Atlantic Ridge: The Development of a Halmyrolysis Model from LA-ICP-MS Data. *Minerals*, **4**(4).
- Melekestseva I., Maslennikov V.V., Tret'yakov G., Maslennikova S.P., Danyushevsky L., Large R., Beltenev V., Khvorov A. (2020) TE geochemistry of sulfides from the Ashadze-2 hydrothermal field (12°5.80 N, Mid-Atlantic Ridge): Influence of host rocks formation conditions or seawater? *Minerals*, **10**, 743.
- Meng X., Jin X., Li X., Chu F., Zhang W., Wang H., Zhu J., Li Z. (2021) Mineralogy and geochemistry of secondary minerals and oxyhydroxides from the Xunmei hydrothermal field, Southern Mid-Atlantic Ridge (26°S): Insights for metal mobilization during the oxidation of submarine sulfides. *Mar. Geol.*, **442**, 106654.
- Mills R.A., Elderfield H. (1995) Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3511-3524.
- Mills R.A., Thomson J., Elderfield H., Hinton R.W., Hyslop E. (1994) Uranium enrichment in metalliferous sediments from the Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **124**, 35-47.
- Mitra A., Elderfield H., Greaves M.J. (1994) Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge. *Mar. Chem.*, **47**, 217-236.
- Monecke T., Petersen S., Hannington M.D., Grant H., Samson I.M. (2016) The minor element endowment of modern sea-floor massive sulfides and comparison with deposits hosted in ancient volcanic successions. *Econ. Geol.*, **18**, 245-306.
- Parson L., Fouquet Y., Ondreas H., Barriga F.J.A.S., Relvas J.M.R., Ribeiro A., Charlou J.L., German C. (1997) Non-Transform discontinuity settings for contrasting hydrothermal systems on the MAR-Rainbow and FAMOUS at 36°14' and 36°34'N. *EOS Abstract*, **78**(46), 832.
- Popoola S.O., Han X., Wang Y., Qiu Z., Ye Y., Cai Y. (2019) Geochemical investigations of Fe-Si-Mn oxyhydroxides deposits in Wocan hydrothermal field on the slow-spreading Carlsberg Ridge, Indian Ocean: Constraints on their types and origin. *Minerals*, **9**, 19.
- Ridley W.I. (2012) Weathering processes. *Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model*. (Eds W.C. Shanks, R. Thurston). Report 2010-5070-C, U.S. Geological Survey Scientific Investigations: Reston, VA, USA, 195-201.
- Rudnicki M., Elderfield H. (1993) A chemical model of the buoyant and neutrally buoyant plume above the TAG vent field, 26 degrees N, Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2939-2957.
- Schwertmann U., Taylor R.M. (1989) Iron oxides. *Minerals in soil environments*. (Eds J.B. Dixon, S.B. Weed). Soil Science Society America, Madison, 379-438.
- Sverjevsky D.A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 70-78.
- Toner B.M., Rouxel O., Santelli C.M., Edwards K.J. (2008) Sea-floor weathering of hydrothermal chimney sulfides at the East Pacific rise 9°N: Chemical speciation and isotopic signature of Iron using X-ray absorption spectroscopy and laser ablation MC-ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.*, **72**, A951.

REFERENCES

- Anantharamaiah P.N., Pattayil J. (2017) Effect of size and site preference of trivalent non-magnetic metal ions (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) substituted for Fe^{3+} on the magneto-structural properties of sintered $CoFe_2O_4$. *J. Phys. D Appl. Phys.*, **50**, 435005.
- Ayupova N.R., Melekestseva I.Y., Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Blinov I.A., Beltenev V.E. (2018) Uranium accumulation in modern and ancient Fe-oxide sediments: Examples from the Ashadze-2 hydrothermal sulfide field (Mid-Atlantic Ridge) and Yubileynoe massive sulfide deposit (South Urals, Russia). *Sediment. Geol.*, **367**, 164-174.
- Barrett T.J., Jarvis I., Jarvis K. (1990) Rare earth element geochemistry of massive sulfides-sulfates and gossans on the southern Explorer Ridge. *Geology*, **18**, 583-586.
- Bogdanov Yu.A., Bortnikov N.S., Vikent'ev I.V. et al. (1997) A new type of modern mineral-forming system: "black smokers" of the hydrothermal field $14^{\circ}45'$ N, Mid-Atlantic Ridge. *Geol. Ore Depos.*, **39**(1), 68-90. (In Russ.)
- Bogdanov Yu.A., Bortnikov N.S., Vikent'ev I.V. et al. (2002) Mineralogical and geochemical features of hydrothermal sulfide ores of the Rainbow field associated with serpentinites, MAR ($36^{\circ} 04'$ N). *Geol. Ore Depos.*, **44**(6), 510-542.
- Bogdanov Yu.A., Lein A.Yu., Lisitsyn A.P. (2015) Polymetallic ores in the rifts of the Mid-Atlantic Ridge ($15-40^{\circ}$ N): mineralogy, geochemistry, genesis. Moscow, GEOS Publ., 256 p. (In Russ.)
- Bogdanov Yu.A., Lisitsyn A.P., Sagalevich A.M., Gurvich E.G. (2006) Hydrothermal ore genesis of the ocean floor. Moscow, Nauka Publ., 527 p. (In Russ.)
- Bogdanov Yu.A., Sagalevich A.M., Gurvich E.G. et al. (1999) Underwater geological studies of the Rainbow hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge). *Dokl. RAN*, **365**(5), 657-662.
- Borodaev Yu.S., Mozgova N.N., Gablina I.F. et al. (2004) Zonal pipes of "black smokers" from the Rainbow hydrothermal field (MAR $36^{\circ}14'$ N). *Vestnik MGU. Ser. 4. Geol.*, **3**, 35-48. (In Russ.)
- Bruemmer G.W., Gerth J., Tiller K.G. (1988) Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *Eur. J. Soil Sci.*, **39**, 37-52.
- Butler I.B., Nesbitt R.W. (1999) Trace element distributions in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: Insights from laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **167**, 335-345.
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher F. (2009) Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICP-MS study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 4761-4791.
- Dekov V., Boycheva T., Hålenius U., Petersen S., Billström K., Stummeyer J., Kamenov G., Shanks W. (2011) Atacamite and paratacamite from the ultramafic-hosted Logatchev seafloor vent field ($14^{\circ}45'$ N, Mid-Atlantic Ridge). *Chem. Geol.*, **286**, 169-184.
- Dubinin A.V. (2001) Geochemistry of iron-calcium hydroxophosphates in pelagic sediments: Origin and compositional evolution in the course of diagenesis. *Geochem. Int.*, **39**, 585-596.
- Dubinin A.V. (2006) Geochemistry of rare earth elements in the ocean. Moscow, Nauka Publ., 364 p. (In Russ.)
- Edmonds H.N., German C.R. (2004) Particle geochemistry in the Rainbow hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 759-772.
- Edwards K.J. (2004) Formation and Degradation of Seafloor Hydrothermal Sulfide Deposits. *Spec. Pap. Geol. Soc. Amer.*, **379**, 83-96.
- Feely R.A., Ttefry J.H., Massoth G.J., Metz S. (1991) A comparison of the scavenging of phosphate and arsenic from seawater by hydrothermal iron oxyhydroxides in the Atlantic and Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.*, **38**, 617-623.
- Fouquet Y., Charlou J.L., Ondréas H. et al. (1997) Discovery and first submersible investigations on the Rainbow Hydrothermal Field on the MAR ($36^{\circ}14'$ N). *EOS (Transactions, American Geophysical Union)*, **78**, F832.
- Gablina I.F., Borodaev Yu.S., Mozgova N.N., Bogdanov Yu.A., Kuznetsova O.Yu., Starostin V.I., Fardust F. (2004) Tetragonal form of Cu_2-xS in modern hydrothermal Rainbow ores (Mid-Atlantic Ridge, $36^{\circ}14'$ N). *New data on minerals*, **39**, 102-109. (In Russ.)
- Georgieva M.N., Little C.T.S., Herrington R.J., Boyce A.J., Zerkle A.L., Maslennikov V.V., EIMF, Glover A.G. (2022) Sulfur isotopes of hydrothermal vent fossils and insights into microbial sulfur cycling within a lower Paleozoic (Ordovician-early Silurian) vent community. *Geobiology*, **20**(4), 465-478.
- German C.R., Colley S., Palmer M.R., Khripounoff A., Klinkhammer G.P. (2002) Hydrothermal plume-particle fluxes at 13° N on the East Pacific Rise. *Deep. Sea Res. Pt I. Oceanogr. Res. Pap.*, **49**, 1921-1940.
- German Ch.R., Klinkhammer G.P., Rudnicki M.D. (1996) The Rainbow hydrothermal plume, $36^{\circ}15'$ N, MAR. *Geophys. Res. Lett.*, **23**(21), 2979-2982.
- Gurvich E.G. (2006) Metalliferous Sediments of the World Ocean, Springer, Berlin, Germany, 430 p.
- Halbach P., Blum N., Münch U., Plüger W., Garbe-Schönberg D., Zimmer M. (1998) Formation and decay of a modern massive sulfide deposit in the Indian Ocean. *Miner. Depos.*, **33**, 302-309.
- Halbach P.E., Fouquet Y., Herzig P. (2003) Mineralization and compositional patterns in deepsea hydrothermal systems. *Energy and Mass Transfer in Marine Hydrothermal*. (Eds P.E. Halbach, V. Tunnicliffe, J.R. Hein). Berlin, Dahlem Univ. Press, 85-122.
- Hannington, M.D. (1993) The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern seafloor. *Canad. Mineral.*, **31**, 945-956.
- Hannington M.D., Thompson G., Rona P.A., Scott S.D. (1988) Gold and native copper in supergene sulphides from the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*, **333**, 64-66.
- Hekinian R., Hoffert M., Larque P., Cheminee J.L., Stoffers P., Bideau D. (1993) Hydrothermal Fe and Si oxyhydroxide deposits from South Pacific intraplate volcanoes and East Pacific rise axial and off-axial regions. *Econ. Geol.*, **88**, 2099-2121.
- Herzig P.M., Hannington M.D., Scott S.D., Maliotis G., Rona P.A., Thompson G. (1988) Gold-rich sea-floor gossans in the Troodos Ophiolite and on the Mid-Atlantic Ridge. *Econ. Geol.*, **86**, 1747-1755.
- Hrischeva E., Scott S.D. (2007) Geochemistry and morphology of metalliferous sediments and oxyhydroxides from the Endeavoursegment, Juan de Fuca Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 3476-3497.
- Lalou C., Brichet E. (1980) Anomalously high uranium contents in the sediment under Galapagos hydrothermal

- mounds. *Nature*, **284**, 251-253.
- Lein A.Y., Bogdanov Y.A., Maslennikov V.V., Li S., Ulyanova N.V., Maslennikova S.P., Ulyanov, A.A. (2010) Sulfide minerals in the Menez Gwen nonmetallic hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge). *Lithol. Miner. Resour.*, **45**, 305-323.
- Lein A.Yu., Cherkashev G.A., Ulyanov A.A. et al. (2003) Mineralogy and geochemistry of sulfide ores from the Logachev-2 and Rainbow fields: similarities and differences. *Geochemistry*, **3**, 304-328.
- Lein A.Yu., Kravchishina M.D. (2021) Geochemical cycle of barium in the ocean. *Lithology and Minerals*, **4**, 293-310.
- Li X., Wang J., Chu F., Wang H., Li Z., Yu X., Bi D., He Y. (2016) Variability of Fe isotope compositions of hydrothermal sulfides and oxidation products at mid-ocean ridges. *J. Mar. Syst.*, **180**, 191-196.
- Liyutkevich A.D., Gablina I.F., Dara O.M., Yapaskurt V.O., Shcherbakov V.D., Somov P.A. (2022) Mineral Phases of Zinc in Ore-Bearing Sediments of the Pobeda Hydrothermal Cluster (17°07'45"–17°08'70" N, MAR). *Lithol. Miner. Resour.*, **57**, 404-420.
- Martin F., Petit S., Decarreu A., Ildefonse P., Graubert O., Beziat D., de Parseval P., Noa Y. (1998) Ga/Al substitutions in synthetic kaolinites and smectites. *Clay Miner.*, **33**, 231-241.
- Martinez-Ruiz F., Paytan A.M., Gonzalez-Muñoz T., Jroundi F., Abad M.M., Lam P.J., Bishop K.B., Horner T.J., Morton P.L., Kastner M. (2019) Barite formation in the ocean: Origin of amorphous and crystalline precipitates. *Chem. Geol.*, **511**, 441-451.
- Maslennikov V.V. (2006) Lithogenesis and massive sulfide ore formation. Miass, IMin UrO RAN Publ., 384 p. (In Russ.)
- Maslennikov V.V. (2012) Morphogenetic types of sulfide deposits as a reflection of the volcanic regime. *Lithosphere (Russia)*, **5**, 96-113. (In Russ.)
- Maslennikov V.V. (1999) Sedimentogenesis, halmyrolysis and ecology of pyrite-bearing paleohydrothermal fields (using the example of the Southern Urals). Miass, Geotur Publ., 348 p. (In Russ.)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tseluyko A.S. (2016) Hydrothermal biomorphoses of pyrite deposits: microtextures, trace elements and detection criteria. Ekaterinburg, RIO UrO RAN Publ., 388 p. (In Russ.)
- Maslennikov V.V., Cherkashov G.A., Firstova A.V., Ayupova N.R., Beltenev V.E., Melekestseva I.Yu., Artemyev D.A., Tseluyko A.S., Blinov I.A. (2023) Trace Element Assemblages of Pseudomorphonic Iron Oxyhydroxides of the Pobeda-1 Hydrothermal Field, 17°08.70 N, Mid-Atlantic Ridge: The Development of a Halmyrolysis Model from LA-ICP-MS Data. *Minerals*, **4**, (4).
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Lein A.Yu. (2019) Mineralogy and geochemistry of ancient and modern black smokers. Moscow, Russian Academy of Sciences, 832 p. (In Russ.)
- Maslennikov V.V., Zaikov V.V. (1991) On the destruction and oxidation of sulfide hills at the bottom of the Ural paleo-ocean. *Dokl. AN SSSR*, **319**(6), 1434-1437. (In Russ.)
- Melekestseva I., Maslennikov V.V., Tret'yakov G., Maslennikova S.P., Danyushevsky L., Large R., Beltenev V., Khvorov A. (2020) TE geochemistry of sulfides from the Ashadze-2 hydrothermal field (12°5.80 N. Mid-Atlantic Ridge): Influence of host rocks formation conditions or seawater? *Minerals*, **10**, 743.
- Meng X., Jin X., Li X., Chu F., Zhang W., Wang H., Zhu J., Li Z. (2021) Mineralogy and geochemistry of secondary minerals and oxyhydroxides from the Xunmei hydrothermal field, Southern Mid-Atlantic Ridge (26°S): Insights for metal mobilization during the oxidation of submarine sulfides. *Mar. Geol.*, **442**, 106654.
- Mikhailichenko A.I., Miklin E.B., Patrikeev Yu.B. (1987) Rare earth metals. Moscow, Metallurgiya Publ., 232 p. (In Russ.)
- Mills R.A., Elderfield H. (1995) Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound. 26°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3511-3524.
- Mills R.A., Thomson J., Elderfield H., Hinton R.W., Hyslop E. (1994) Uranium enrichment in metalliferous sediments from the Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **124**, 35-47.
- Mitra A., Elderfield H., Greaves M.J. (1994) Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge. *Mar. Chem.*, **47**, 217-236.
- Monecke T., Petersen S., Hannington M.D., Grant H., Samson I.M. (2016) The minor element endowment of modern sea-floor massive sulfides and comparison with deposits hosted in ancient volcanic successions. *Econ. Geol.*, **18**, 245-306.
- Mozgova N.N., Borodaev Yu.S., Gablina I.F., Cherkashev G.A., Stepanova T.V. (2005) Mineral assemblages as indicators of the maturity of oceanic hydrothermal sulfide edifices. *Lithol. Miner.*, **4**, 339-367.
- Parson L., Fouquet Y., Ondréas H., Barriga F.J.A.S., Relvas J.M.R., Ribeiro A., Charlou J.L., German C. (1997) Non-Transform discontinuity settings for contrasting hydrothermal systems on the MAR-Rainbow and FAMOUS at 36°14' and 36°34'N. *EOS Abstract*, **78**, 832.
- Popoola S.O., Han X., Wang Y., Qiu Z., Ye Y., Cai Y. (2019) Geochemical investigations of Fe-Si-Mn oxyhydroxides deposits in Wocan hydrothermal field on the slow-spreading Carlsberg Ridge, Indian Ocean: Constraints on their types and origin. *Minerals*, **9**, 19.
- Ridley W.I. (2012) Weathering processes. *Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model*. (Eds W.C. Shanks, R. Thurston). Report 2010–5070-C, U.S. Geological Survey Scientific Investigations: Reston, VA, USA, 195-201.
- Rudnicki M., Elderfield H. (1993) A chemical model of the buoyant and neutrally buoyant plume above the TAG vent field, 26 degrees N, Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2939-2957.
- Schwertmann U., Taylor R.M. (1989) Iron oxides. *Minerals in soil environments*. (Eds J.B. Dixon, S.B. Weed). Soil Science Society America, Madison, 379-438.
- Smirnov V.I. (1981) Correlation methods in paragenetic analysis. Moscow, Nedra Publ., 174 p. (In Russ.)
- Sverjevsky D.A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Eart Planet. Sci. Lett.*, **67**, 70-78.
- Toner B.M., Rouxel O., Santelli C.M., Edwards K.J. (2008) Sea-floor weathering of hydrothermal chimney sulfides at the East Pacific rise 9°N: Chemical speciation and isotopic signature of Iron using X-ray absorption spectroscopy and laser ablation MC-ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.*, **72**, A951.
- Vikentyev I.V., Bortnikov N.S., Bogdanov Yu.A. et al. (2000) Mineralogy of hydrothermal deposits of the Rainbow field in the Azores region (Atlantic). *Metallogeny of ancient and modern oceans – 2000*. Miass, UrO RAN Publ., 103-109.
- Vodyanitsky Yu.N. (2010) Iron hydroxides in soils (literature review). *Soil Sci.*, **11**, 1341-1352.