

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ И ПОВЕДЕНИЕ РУДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОРОД С МОРСКОЙ ВОДОЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2015 г. Г. А. Третьяков

*Институт минералогии УрО РАН
456317, г. Миасс, Челябинская обл.
E-mail: genatret@yandex.ru*

Поступила в редакцию 03.11.2015 г.

Принята к печати 18.11.2015 г.

В программе “Селектор” выполнено физико-химическое моделирование взаимодействия пород океанического дна с морской водой в гидротермальных условиях при температуре 350°C и давлении 25 МПа. Установлено, что максимальная экстракция главных рудообразующих элементов колчеданных месторождений происходит из базальта в восстановительных условиях: железа 2.9×10^{-3} моль при $\xi = -\lg(\text{порода/морская вода}) = 2.1$, цинка 3.3×10^{-4} при $\xi = 0.625$ и меди 5.02×10^{-5} при $\xi = 1.4$. Основные формы переноса этих элементов в гидротермах, производных от морской воды: $\text{FeCl}_2^0 > \text{FeCl}^+ > \text{Fe}^{2+}$, $\text{ZnCl}^+ > \text{ZnCl}_2^0 > \text{ZnCl}_3^-$, $\text{CuCl}_2^0 > \text{CuCl}^+$. В рамках модели рециклинга наиболее вероятным источником металлов для гидротермальных рудообразующих систем дна океана являются породы основного состава: габбро, базальты.

Ключевые слова: *физико-химическое моделирование, взаимодействие морской воды с породами, минеральная ассоциация, черный курильщик, экстракция элементов.*

ВВЕДЕНИЕ

Поведение рудных элементов в гидротермальных системах с участием морской воды рассматривалось во многих публикациях. Среди экспериментальных исследований следует отметить работы Д. Аллена (D. Allen), Д. Бишофа (J. Bischoff), Д. Жанецки (D. Janecky), М. Мотла (M. Mottl), Д. Сиуолда (J. Seewald), У. Сейфрида (W. Seyfried), Х. Холланда (H. Holland) и др. Они послужили основой для физико-химического моделирования взаимодействия *вода–порода* в высокотемпературных гидротермальных системах. Моделирование в “базальтовой” системе проводили Д. Гричук, Б. Рыженко, М. Тиви (M. Tivey), У. Шэнкс (W. Shanks) и др. В предлагаемой работе на основе моделирования поведения элементов, рудных минеральных парагенезисов и состава гидротермального раствора впервые дана оценка взаимодействию пород с морской водой, которое приводит к формированию сульфидных ассоциаций гидротермальных систем океанического дна. Также рассмотрены расчетные минеральные ассоциации, отлагающиеся из раствора при его охлаждении, моделирующие состав сульфидных построек “черных курильщиков”.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методические приемы и исходные параметры построения подобных физико-химических моделей описаны нами ранее (Масленников и др., 2014; Melekestseva et al., 2014). При постановке задачи предполагалось, что источником рудных элементов в гидротермальных океанических системах являются породы морского дна (базальты, перидотиты, осадки), взаимодействующие с морской водой в зонах теплового влияния магматического очага. Моделирование взаимодействия морской воды и окружающих пород выполнялось в программе “Селектор” (Karpov et al., 1997) в зависимости от соотношения порода/морская вода. Мультисистема для расчетов включала 48 элементов (подробнее см.: Масленников и др., 2014). Средний состав исходного базальта и наименее измененного перидотита взят из базы данных PetDB (<http://www.earthchem.org/petdb>; Melekestseva et al., 2014), морской воды – из (Steel et al., 2010), осадка впадины Гуаймас, обогащенного органическим веществом – из (Thornton, Seyfried, 1987; <http://www.earthchem.org/seddb>).

При моделировании 1 кг породы реагировал с 1 кг морской воды при температуре 350°C и давлении 25 МПа по схеме степени протекания реакции или изменения параметра $\xi = -\lg(\text{порода/морская вода})$. Построение графиков выполнялось по специальной методике и написанному на языке VBA

алгоритму, что позволило существенно повысить точность отображения информации, рассчитываемой в программе “Селектор”. Для двух соотношений порода/морская вода (0.07 и 0.035) выполнено моделирование охлаждения гидротермального раствора. В этих расчетах морская вода реагировала с породой, полученный раствор отделялся от твердых фаз и охлаждался или до придонной температуры 2°C, или же до 300°C. Моделирование выполнялось либо по схеме проточного реактора (Гричук, 2000) с шагом 5°, либо раствор мгновенно охлаждался до 2°C.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Расчеты показали, что для повышенных значений ξ , т.е. при сильной промывке нагретой морской водой, для всех пород характерна ассоциация вторичных минералов *гематит + ангидрит + брусит + хризотил + хлорит*. С уменьшением ξ в системе окислительные условия меняются на восстановительные: для осадка этот барьер отмечается при $\xi \approx 4.3$, для перидотита – 3.3, для базальта – 3.0, что в каждом случае отчетливо фиксируется по резкому падению Eh в системе (рис. 1).

В области средних значений ξ ($3 > \xi > 1.7$) в измененном базальте характерна ассоциация *ангидрит + кварц + амезит ± тальк ± селадонит*. С увеличением ξ исчезают ангидрит, кварц, тальк и гематит и появляются магнетит, монтмориллонит, актинолит, кислый плагиоклаз, эпидот и сульфиды (пирит, халькопирит, изокубанит, сфалерит, линнеит-полидимит, джайпурит, теннантит, висмутин, гринокит). Для перидотита при $3.0 > \xi > 1.5$ характерны *ангидрит + хризотил + хлорит + гематит ± тальк ± линнеит-полидимит ± миллерит ± ваэсит*. При $\xi < 1.5$ обычны хризотил, хлорит, актинолит, диопсид, магнетит, сфалерит, галенит, хизлевудит, никелин, джайпурит → *Со-пентландит, теннантит, кубанит, пирит → пирротин, гринокит, ± золото*; исчезают ангидрит, гематит, тальк (стрелкой показано замещение одного минерала другим с уменьшением ξ). При $\xi < 0$ к ним добавляются брейтгауптит, клаусталит, самородный висмут и биотит. В осадке ($\xi < 2.8$) основным вторичным минералом становится кварц с примесью амезита и талька, при $\xi < 1.5$ к кварцу добавляются селадонит, монтмориллонит, иллит, актинолит, альбит, хлорит. Тальк и амезит исчезают. Сульфиды и самородные элементы появляются при $\xi < 2.7$: теллур → мелонит, ваэсит → миллерит, теннантит, пирит → пирротин, линнеит-полидимит → джайпурит, сфалерит, гринокит, клаусталит, галенит, арсенопирит, гессит, мелонит. При $\xi < 0.44$ в системе с осадком появляется графит как конечный продукт разложения органики. Набор расчетных вторичных фаз (минералов) за некоторыми исключениями совпадает с природными ассоциациями измененных пород оке-

анической коры (McCullom, Shock, 1998; Palandri, Reed, 2004; Thornton, Seyfried, 1987).

Была оценена экстракция элементов и концентрация частиц в растворе в зависимости от соотношения порода/морская вода. Так, концентрации **железа** в растворе стабильны в окислительной обстановке и резко возрастают при падении Eh в системе. Максимум 2.9×10^{-3} моль они достигают в базальтах при $\xi = 1.82$ (см. рис. 1а), затем ступенчато снижаются до постоянного значения $\approx 2 \times 10^{-5}$ моль. Аналогичное поведение Fe отмечается и в системе с перидотитом (см. рис. 1б) и осадком (см. рис. 1в). Основные компоненты в растворе: $\text{FeCl}_2^0 > \text{FeCl}^+ > \text{Fe}^{2+}$.

Цинк накапливается в жидкой фазе вплоть до появления сфалерита в продуктах изменения пород. В системе с базальтом в растворе $\text{Zn}_{\text{max}} = 3.56 \times 10^{-4}$ моль ($\xi = 0.61$), с перидотитом – 1.65×10^{-4} моль ($\xi = 0.7$), с осадком – 7.11×10^{-5} моль ($\xi = 1.23$). С уменьшением ξ его концентрации варьируют незначительно и определяются параметрами Eh и pH раствора. Основные комплексы: $\text{ZnCl}^+ > \text{ZnCl}_2^0 > \text{ZnCl}_3^-$. Поведение **меди и кобальта** аналогично цинку: они накапливаются в растворе до появления твердых фаз в измененной породе: Cu_{max} для базальта – 5.36×10^{-5} моль ($\xi = 1.4$), перидотита – 9.6×10^{-6} моль ($\xi = 1.35$), осадка – 1.92×10^{-6} ($\xi = 2.4$). Основные комплексы: $\text{CuCl}_3^{2-} > \text{CuCl}_2^-$. Co_{max} в системе с базальтом 1.68×10^{-5} ($\xi = 1.67$), с перидотитом – 2.96×10^{-6} ($\xi = 2.84$), с осадком – 7.8×10^{-7} ($\xi = 2.06$), основные комплексы: $\text{CoCl}^+ > \text{Co}^{2+}$.

Содержание **никеля** в растворе определяется наличием в твердых продуктах реакций силикатов и сульфидов. Сначала происходит увеличение его концентрации в растворе (для базальта до 5.36×10^{-6} , $\xi = 2.83$, перидотита – 7.14×10^{-5} , $\xi = 2.68$, осадка – $\text{Ni}_{\text{max}} = 1.15 \times 10^{-6}$, $\xi = 2.5$), пока в измененных базальте или перидотите не начинают формироваться Ni-содержащие тальк и амезит или мелонит в осадке. Далее в системе с базальтом оно незначительно увеличивается, а с перидотитом и осадком – уменьшается, вплоть до скачкообразного изменения при появлении или исчезновении среди твердых фаз сульфидов никеля – полидимита, ваэсита, миллерита. Основные компоненты: $\text{NiO}^0 > \text{Ni}^{2+} > \text{NiCl}^+$.

Поведение **мышьяка** определяется как наличием или отсутствием теннантита в измененной породе, так и Eh системы. В окислительных условиях преобладает комплекс H_2AsO_4^- (As^{5+}), а в восстановительных – H_3AsO_3^0 (As^{3+}). Максимальные его содержания в растворе ($(6.5-8) \times 10^{-5}$ моль) достигаются при изменении осадка. **Сурьма** в гидротермальном растворе переносится в виде $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$. Самостоятельная твердая фаза – брейтгауптит – появляется лишь в перидотитовой системе при низких ξ . **Свинец** не образует самостоятельных фаз в базальтовой системе во всем интервале значений ξ , в перидотитовой равномерно накапливается в растворе

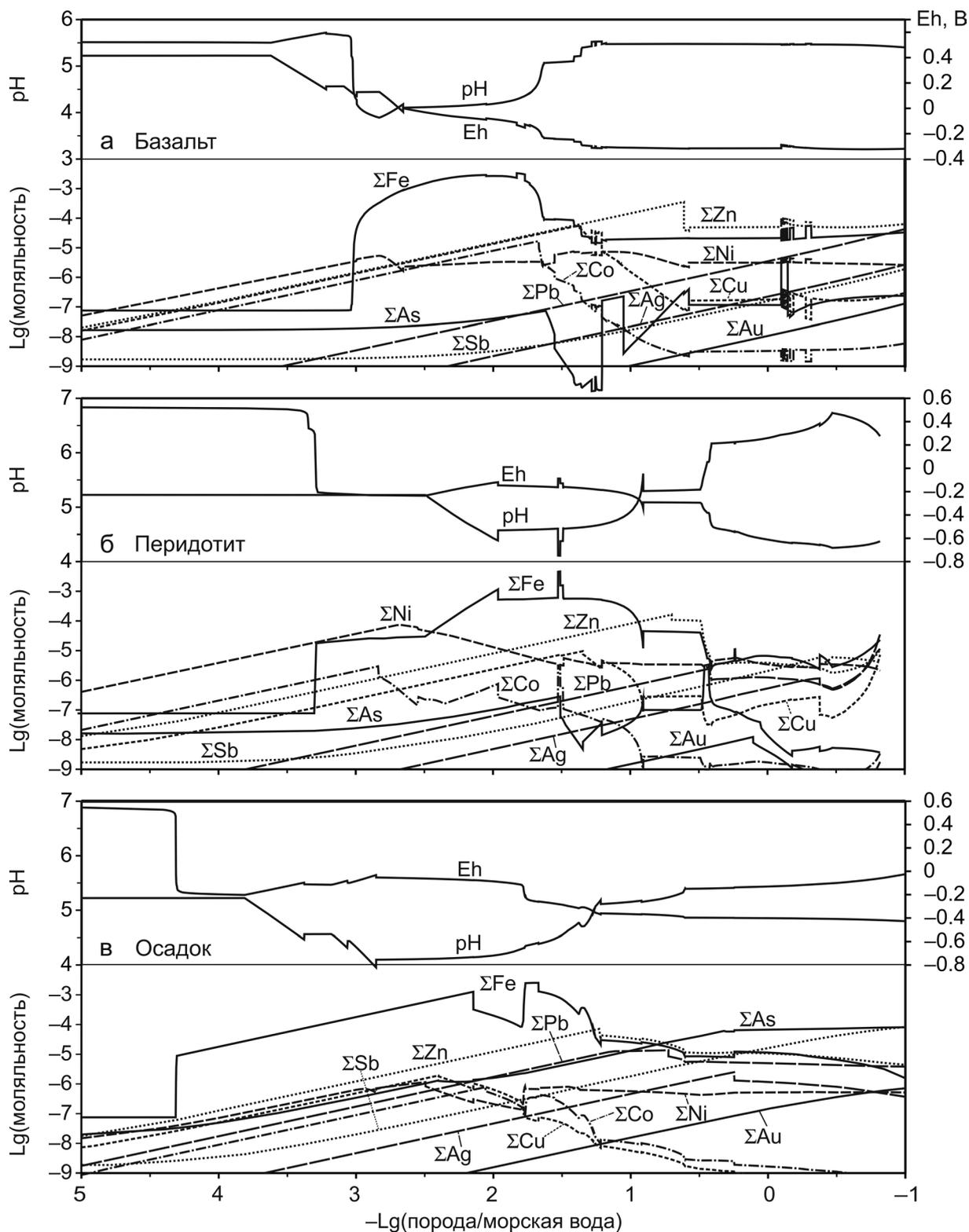


Рис. 1. Eh, pH и логарифмы суммарных содержаний элементов в растворе, прореагировавшем с базальтом (а), перидотитом (б) и осадком впадины Гуаймас, обогащенным органическим веществом (в), при температуре 350°C и давлении 25 МПа в зависимости от логарифма отношения порода/морская вода (ξ).

Fig. 1. Eh, pH and logarithms of total contents of elements in solution after its reaction with basalt (a), peridotite (б), and sediment of the Guaymas basin enriched in organic matter (в) at 350°C temperature and 25 MPa pressure depending on the logarithm of rock/seawater ratio (ξ).

Таблица 1. Процентные содержания минералов в системах при охлаждении раствора, полученного при взаимодействии морской воды с породами ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 25$ МПа)

Table 1. Percent proportions of minerals precipitated in the systems after the cooling of the solution resulted from rock-seawater interaction ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 25$ MPa)

$T, ^{\circ}\text{C}$	П/МВ	Порода	Линнеит-полидимит	Ковеллин	Халькопирит	Пирит	Пирротин	Миллерит	Вазсит	Галенит	Мелонит	Сфалерит	Стибнит	Клаусталит	SiO ₂ аморф.	Барит	Графит	
2	0.07($\xi = 1.15$)	Базальт	–	–	–	0.12	–	–	–	–	–	0.40	–	–	99.06	0.43	–	
		Перидотит ^{2,4}	–	–	–	0.13	–	–	–	0.09	–	–	0.40	–	98.97	0.42	–	
		Осадок	0.46	–	–	51.41	–	–	–	0.98	0.31	–	44.63	–	–	2.21	–	
0.035($\xi = 1.46$)	Базальт	Осадок	–	–	–	50.95	–	–	2.32	0.34	–	44.22	0.02	–	5.92	0.13	93.95	
		Базальт	–	–	–	0.11	–	–	–	–	–	–	1.37	–	97.88	0.22	–	
		Перидотит	–	0.42	–	0.53	–	–	–	0.12	–	–	1.36	–	97.36	0.21	–	
300	0.07($\xi = 1.15$)	Осадок	0.97	0.08	4.28	64.61	–	–	2.17	–	–	25.43	–	0.19	–	2.27	–	
		Осадок	–	4.09	–	64.85	–	–	–	4.79	0.19	–	23.97	–	–	–	2.12	–
		Базальт ^{2,3}	–	–	–	1.71	2.16	–	–	–	–	–	0.07	–	–	15.26	–	80.80
0.035($\xi = 1.46$)	Базальт	Перидотит ⁴	–	–	–	3.58	–	–	–	0.01	–	0.06	–	–	15.11	–	81.24	
		Осадок ¹	1.29	–	–	47.79	–	–	–	–	–	–	49.38	–	–	–	–	
		Базальт	–	–	0.39	35.63	–	–	–	28.16	–	–	35.70	–	–	–	–	–
0.035($\xi = 1.46$)	Перидотит ⁴	Осадок	0.87	–	–	97.19	–	–	1.91	–	–	–	–	–	–	–	–	
		Осадок	–	–	–	95.50	–	–	–	4.45	–	–	–	–	–	–	–	
		Базальт	–	–	–	21.94	17.68	1.06	–	–	10.53	0.85	22.18	8.61	15.83	–	–	–
0.035($\xi = 1.46$)	Осадок	Осадок	–	–	–	–	30.36	8.84	–	–	8.58	19.99	9.27	22.96	–	–	–	
		Базальт	0.97	–	99.02	–	–	–	0.01	–	–	–	–	–	–	–	–	
		Перидотит ⁴	8.96	–	91.04	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
0.035($\xi = 1.46$)	Осадок	Осадок	–	–	–	87.74	–	–	7.37	–	–	–	–	–	–	–	–	
		Базальт	0.03	–	–	–	99.94	0.02	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
		Перидотит ⁴	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	

Примечание. П/МВ – отношение порода/морская вода. В верхней строке для породы – количество минерала в системе, рассчитанной по методу последовательного реактора (Гричук, 2000) при охлаждении раствора с шагом 5° , в нижней – при мгновенном охлаждении. В минеральной ассоциации присутствует второстепенное количество: ¹гессита, ²тринокита, ³изокубанита, ⁴теннантита.

Note. П/МВ, rock/seawater ratio. For each rock, the amount of mineral in the system calculated by the successive reactor method (Гричук, 2000) under the cooling of the solution with a 5° step and under momentary cooling is indicated in the upper and lower lines, respectively. The mineral assemblage contains subordinate ¹hessite, ²greenockite, ³isocubanite, and ⁴tennantite.

до начала отложения галенита, а в осадочной – клаусталита и галенита. В растворе присутствует в основном в виде $PbCl_3^- > PbCl_2^0 > PbCl_4^{2-}$.

Висмут присутствует в растворе в виде BiO_2 и Nb_2O_5 и накапливается вплоть до появления твердых фаз, однако суммарное его количество остается низким и не превышает 2.1×10^{-8} моль/кг.

Серебро и золото в базальтовой системе не образуют самостоятельных твердых фаз. В осадочной при $\xi < 0.25$ появляется гессит ($6.1 \times 10^{-7} - 2.07 \times 10^{-5}$ моль, $\xi - +0.24 \dots -1$), а в перидотитовой – самородное золото ($5.08 \times 10^{-9} - 1.47 \times 10^{-6}$ моль, $\xi - +0.1 \dots -0.72$), содержание Ag в котором меняется от 18 до 95% с уменьшением ξ . В растворе преобладают комплексы $AgCl_2^-$ и $AgCl_3^{2-}$, концентрации других его частиц на 2 порядка ниже. Поведение золота несколько иное: так, в окислительной области $\xi > 2$ преобладают хлоридные комплексы $AgCl_3^{2-}$ и $AuCl_2^-$. При $\xi < 2$ на первое место по концентрации выходит гидросульфидный комплекс $Au(HS)^0$, затем к нему присоединяется $Au(HS)_2^-$, хотя его содержания остаются на 1–2 порядка ниже во всем расчетном интервале. Аналогичны формы нахождения растворенных Ag и Au в системах с осадком и перидотитом, однако граничные расчетные значения ξ сдвинуты в большую сторону. Такое поведение комплексов золота в модельном гидротермальном растворе соответствует экспериментальным определениям форм транспорта Au (Pokrovski et al., 2009).

Расчеты температур появления и количества минеральных фаз охлаждающегося раствора моделируют отложение рудных ассоциаций в постройках “черных курильщиков” на океаническом дне (табл. 1). Так, последовательное ступенчатое охлаждение раствора отражает его кондуктивное охлаждение при просачивании сквозь стенку постройки, а мгновенное охлаждение – минералоотложение на устье “курильщика”. Анализ полученных результатов показал, что основной твердой фазой в базальтовой системе при 2°C является аморфный кремнезем и второстепенные барит и сфалерит. Выделение аморфного SiO_2 происходит ниже 300°C, однако в реальных условиях этого не наблюдается, он остается в растворенной форме в виде $H_4SiO_4^0$ и рассеивается в океане (очевидно сказывается кинетика реакции). В системе с перидотитом при тех же условиях характерна ассоциация *пирит + сфалерит ± минералы никеля ± халькопирит ± галенит ± барит*. Для осадка в расчетах устанавливаются графит (конечный продукт разложения органического вещества в равновесной ассоциации, не характерный для природных парагенезисов), аморфный кремнезем и ±пирит.

Для минералов, появляющихся при охлаждении раствора только до 300°C, в случае базальта обычна ассоциация *пирит + сфалерит ± вазсит* ($\xi = 1.15$) и *халькопирит + линнеит-полидимит* ($\xi = 1.46$). Из

“перидотитового” раствора отлагаются: *пирит + вазсит ± линнеит-полидимит* ($\xi = 1.15$) и *вазсит ± пирит ± халькопирит* ($\xi = 1.46$). В осадочной системе наблюдается большое число минеральных фаз в расчетных парагенезисах. Так, в случае ступенчатого охлаждения характерны ($\xi = 1.15$) *пирит + пирротин + галенит + сфалерит + клаусталит + стибнит*, при мгновенном охлаждении – *пирротин + сфалерит + клаусталит + мелонит + миллерит* (ассоциация не наблюдается в соответствующих природных условиях). Для $\xi = 1.46$ в первом случае резко преобладает пирротин, во втором – пирит.

Сравнение расчетных концентраций рудных элементов в растворе с данными по гидротермальным полям Атлантического океана (Douville et al., 2002) показало, что для **большинства гидротермальных полей** (Лаки Страйк, Логачев, Брокен Спур, ТАГ, Снейк Пит, Рейнбоу) наибольшее соответствие в содержании рудных элементов наблюдается для системы с базальтами ($\xi \approx 2$), хотя поля Рейнбоу и Логачев ассоциируют с ультрамафитами. Поле Менез Гвен по составу раствора также тяготеет к базальтовой системе, однако показатель ξ здесь более низкий (≈ 1.15).

Отделение модельного раствора, полученного для различных значений ξ , и его последующее ступенчатое охлаждение до придонной температуры по схеме проточного реактора в программе “Селектор” при сравнении с минеральными парагенезисами руд с определенной долей вероятности может быть использовано для оценки соотношения *порода–морская вода* колчеданных месторождений. Минеральные ассоциации построек “черных курильщиков” возникают, по всей вероятности, в результате наложения многих процессов, среди которых наиболее важными являются состав минералообразующего раствора (зависит от соотношения *порода/вода* в зоне реакции, состава породы, температуры в источнике), температуры в зоне рудоотложения и характера разгрузки раствора на морском дне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках модели рециклинга наиболее вероятным источником металлов для гидротермальных рудообразующих систем дна океана являются породы основного состава – габбро или базальты. Наиболее реальные соотношения пород и морской воды при высокотемпературном взаимодействии и формировании рудных залежей на морском дне соответствуют значениям от 0.001 до 0.1 ($3 < \xi < 1$).

Автор признателен В.В. Масленникову за ценные советы при постановке задачи и И.Ю. Мелекесцевой за помощь в оформлении рукописи.

Работа поддержана грантом РФФИ № 14-05-00630.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гричук Д.В. (2000) Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Науч. мир, 304 с.
- Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Третьяков Г.А., Мелекесцева И.Ю., Сафина Н.П., Белогуб Е.В., Ларж Р.Р., Данюшевский Л.В., Целуйко А.С., Гладков А.Г., Крайнев Ю.Д. (2014) Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 340 с.
- Douville E., Charlou J.L., Oelkers E.H., Bienvu P., Jove Colon C.F., Donval J.P., Fouquet Y., Prieur D., Appriou P. (2002) The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* **184**, 37-48.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Кулик Д.А. (1997) Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations? conditions of equilibrium, and numerical algorithms. *Amer. J. Sci.* **297**, 767-806.
- McCollom T.M., Shock E.L. (1998) Fluid-rock interactions in the lower oceanic crust: Thermodynamic models of hydrothermal alteration. *J. Geophys. Res.* **103**(B1), 547-575.
- Melekestseva I.Yu., Tret'yakov G.A., Nimis P., Yuminov A.M., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Kotlyarov V.A., Beltenev V.E., Danyushevsky L.V., Large R. (2014) Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13°30.87' N): Evidence for phase separation and magmatic input. *Marine Geol.* **349**, 37-54.
- Palandri J.L., Reed M.H. (2004) Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geoch. Cosmoch. Acta.* **68**(5), 1115-1133.
- Pokrovski G.S., Tagirov B.R., Schott J., Bazarkina E.F., Hazemann J.-L., Proux O. (2009) An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids. *Geoch. Cosmoch. Acta.* **259**(1-2), 17-29.
- Steele J.H., Turekian K.K., Thorpe S.A. (Eds.) (2010) Marine Chemistry and Geochemistry: A Derivative of Encyclopedia of Ocean Sciences. Elsevier, London, 631 p.
- Thornton E.C., Seyfried W.E. Jr. (1987) Reactivity of organic-rich sediment in seawater at 350°C, 500 bars: Experimental and theoretical constraints and implications for the Guaymas Basin hydrothermal system *Geoch. Cosmoch. Acta.* **51**, 1997-2010.

Рецензент В.В. Мурзин

Mineral assemblages and behavior of ore-forming elements at rock-seawater interaction in hydrothermal conditions

G. A. Tret'yakov

Institute of Mineralogy UB RAS

A hydrothermal interaction of oceanic rocks with seawater was simulated in the Selektor program at 350°C and 25 MPa. It was found that the maximum extraction of major ore-forming elements of massive sulfide deposits from basalts occurs under reducing conditions: 2.9×10^{-3} mol Fe at $\xi = -\lg(\text{rock/seawater})$ of 2.1, 3.3×10^{-4} mol Zn at $\xi = 0.625$ and 5.02×10^{-5} mol Cu at $\xi = 1.4$. The major transport complexes of these elements in hydrothermal fluids are $\text{FeCl}_2^0 > \text{FeCl}^+ > \text{Fe}^{2+}$, $\text{ZnCl}^+ > \text{ZnCl}_2^0 > \text{ZnCl}_3^-$, $\text{CuCl}_3^- > \text{CuCl}_2^-$. According to recycling model, the mafic rocks (gabbro, basalts) are the most likely source of metals for hydrothermal sulfide systems.

Key words: *physico-chemical modeling, rock-seawater interaction, mineral assemblage, black smoker, extraction of elements.*