

Физико-химические модели низкотемпературного взаимодействия морской воды и базальтового стекла в присутствии CO_2 и CH_4

В. В. Масленников, Г. А. Третьяков

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, 456317, г. Миасс,
e-mail: mas@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 27.12.2024 г., принята к печати 16.01.2025 г.

Объекты исследования. Морская вода, базальты и продукты их преобразования. **Цель.** Оценить особенности поведения химических элементов, минеральных парагенезисов и условий минералообразования при низкотемпературном взаимодействии базальтов с морской водой, в том числе при дополнительном поступлении в систему растворенных CH_4 и CO_2 . **Метод.** Физико-химическое моделирование взаимодействия морской воды и базальтового стекла выполнялось в программном комплексе “Селектор” в закрытых системах в связи с изменением параметра $\xi = -\lg(\text{морская вода/базальт} - \text{Sw/Bs})$. **Результаты.** По данным физико-химического моделирования процесса взаимодействия базальтовых стекол с морской водой (закрытая система) во флюидодоминирующей части модели ($\xi > 3$) в окислительных условиях отлагаются кварц, гетит, селадонит, шабазит, манганит и гиббсит. По мере нарастания относительного количества прореагировавшего базальта ($\xi < 3$) снижается Eh, гетит сменяется гематитом и магнетитом в ассоциации с пиритом, сапонитом, хлоритом и цеолитами. При добавлении в систему CH_4 на стадии раннего диагенеза в слабощелочных ($\text{pH} \approx 10$) и восстановительных условиях ($\text{Eh} < 0$) кварц, гетит и манганит не отлагаются, появляются брусит, хлорит, хризотил и пирит при низкой концентрации Fe в растворе. На стадии позднего диагенеза в щелочных условиях ($\text{pH} > 10$) значительная часть Si и небольшая часть Fe переходят в раствор, при этом, кроме сапонита, хлорита, селадонита, хризотила и цеолитов, в системе доминируют пирит и магнетит. Поступление CO_2 (1 моль/л) в систему существенно меняет картину модели: на ранних этапах ($\xi > 5$) отлагается лишь халцедон в кислых ($\text{pH} < 3$) окислительных ($\text{Eh} = 1$) условиях. При пониженных значениях Eh в кислых условиях ($\xi = 2-3$) в раствор переходят повышенные количества Fe и Al, содержания которых резко снижаются в нейтральных и слабощелочных ($\text{pH} > 8$) восстановительных условиях позднего диагенеза. На этой же стадии доминируют силикаты магния, магнетит, пирит и гематит, однако оксиды железа не образуют рудных концентраций в твердофазных продуктах реакций. **Вывод.** В целом полученные парагенезисы соответствуют природным продуктам диагенеза вулканических стекол базальтового состава.

Ключевые слова: диагенез, гальмиролиз, базальты и их гиадокластиты, минимизация свободной энергии Гиббса, минеральные парагенезисы, метан, уголекислота

Источник финансирования

Работа выполнялась по проекту РНФ № 22-17-00215

Physicochemical models of low-temperature seawater–basaltic glass interaction in the presence of CO_2 and CH_4

Valery V. Maslennikov, Gennady A. Tret'yakov

Institute of Mineralogy, South ural Federal Scientific Center for Mineralogy and Geoecology, UB RAS, Miass 456317, Russia,
e-mail: mas@mineralogy.ru

Received 27.12.2024, accepted 16.01.2025

Research subject. Seawater, basalts, and products of their transformation. **Aim.** To assess the behavior of chemical elements, mineral assemblages, and mineral formation conditions during low-temperature seawater–basalt interaction, including the additional input of dissolved CH_4 and CO_2 to the system. **Method.** Physicochemical modeling of seawater–basalt interaction was conducted using the Selektor software in closed systems based on changes in the $\xi = -\lg(\text{seawater} - \text{ba-})$

Для цитирования: Масленников В.В., Третьяков Г.А. (2025) Физико-химические модели низкотемпературного взаимодействия морской воды и базальтового стекла в присутствии CO_2 и CH_4 . *Литосфера*, 25(5), 1104–1119. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1104-1119>. EDN: HEJDSG

For citation: Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A. (2025) Physicochemical models of low-temperature seawater–basaltic glass interaction in the presence of CO_2 and CH_4 . *Lithosphere (Russia)*, 25(5), 1104–1119. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1104-1119>. EDN: HEJDSG

salt – Sw/Bs) parameter. *Results.* According to the conducted physicochemical modeling of seawater–basaltic glass interaction (closed system), quartz, goethite, celadonite, chabazite, manganite, and gibbsite are precipitated at the fluid-dominated part of the model ($\xi > 3$) under oxidizing conditions. An increase in the relative amount of reacted basalt ($\xi < 3$) leads to a decrease in the Eh value and the replacement of goethite by hematite and magnetite in assemblage with pyrite, saponite, chlorite, and zeolites. The addition of CH₄ to the system during early diagenesis under slightly alkaline (pH $\approx$ 10) and reducing conditions (Eh < 0) results in the formation of brucite, chlorite, chrysotile, and pyrite at low Fe concentrations in solution and the absence of quartz, goethite, and manganite. During late diagenesis under alkaline conditions (pH > 10), a significant Si and low Fe amount passes to the solution, while pyrite and magnetite dominate in the system in addition to saponite, chlorite, celadonite, chrysotile, and zeolites. The contribution of CO₂ (1 mole/L) to the system significantly changes the model; thus, only chalcedony is precipitated at the early stages ($\xi > 5$) under acidic (pH < 3) oxidizing (Eh = 1) conditions. At reduced Eh values under acidic conditions ($\xi = 2–3$), the high Fe and Al content passes to the solution and strongly decreases under neutral and slightly alkaline (pH > 8) reducing conditions of late diagenesis. At the same stage, Mg silicates, magnetite, pyrite, and hematite are dominant; however, the Fe oxides do not form economic concentrations in solid reaction products. *Conclusions.* In general, our results correspond to natural diagenetic products of basaltic glass.

Keywords: diagenesis, halmyrolysis, basalts and their hyaloclastites, minimization of free Gibbs energy, mineral assemblages, methane, carbon dioxide

Funding information

This work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 22-17-00215

Acknowledgements

We are grateful to N.R. Ayupova and I.Yu. Melekestseva for their contribution to the preparation of the manuscript.

ВВЕДЕНИЕ

Модели взаимодействия нагретой морской воды с базальтами успешно реализуются при верификации гидротермально-метасоматических и гидротермально-осадочных гипотез рудообразования. Эксперименты и физико-химическое моделирование взаимодействия морская вода–порода в высокотемпературных гидротермальных системах послужили основой для развития рециклинговых моделей сульфидообразования и сопутствующего донного окисного железнакопления на гидротермальных полях современных черных курильских и древних колчеданных месторождений (Гричук, 2000; Третьяков, 2015; Tivey, McDuff, 1990; Tivey, 1995; McCollom, Shock, 1998; Palandri, Reed, 2004; Bethke, 2008; Bach, Klein, 2009; Silantyev et al., 2011; Grichuk, 2012; Melekestseva et al., 2014; 2017; Pierre et al., 2018). Термодинамическое моделирование взаимодействия морская вода–базальт в среднетемпературных условиях (150–275 °C) указывает на возможность появления сапонита, цеолитов, хлорита и гидротермальных флюидов, содержащих железо, кремнезем и марганец. При смешении таких флюидов с холодной морской водой должно происходить отложение кварца, гематита и пирролюзита на морском дне (Старикова, 2010).

Вместе с этим в океанах происходят процессы окисного железнакопления и при средне- и низкотемпературных процессах взаимодействия остывающих базальтов с морской водой на стадии активного окисления (Куornosов, 1986), так называемого горячего гальмиролиза или диагенеза (Харин, 1981). Периодически появляются сведения о важной роли низкотемпературного гальмиролиза гиалокластитов для формирования гидроксидно-оксидных Fe-Mn осадков на дне современных океанов (Коссовская и др., 1982; Авдонин, Сергеева, 2006; Benzerara et al., 2007), как правило, при участии бактерий (Авдонин и др., 2019).

Существенно меньше сведений о роли гальмиролиза и (или) диагенеза гиалокластитов базальтового состава в формировании оксидов железа в рудах стратиформных железорудных (Hümmel, 1922; Flick, Nesbor, 1990; Рудницкий и др., 2013; Ayupova et al., 2020; Ятимов, 2022; Novoselov et al., 2023) и колчеданных (Пуркин, Денисова, 1987; Злотник-Хоткевич, 1989; Злотник-Хоткевич, Петрова, 1979; Maslennikov et al., 2012, 2019) месторождений. В качестве доказательства участия гальмиролиза и диагенеза в окисном железнакоплении приводятся признаки как переслаивания гиалокластитов с гематитом и магнетитом, так и замещения гиалокластов этими минералами. Физико-химическим

моделированием в системе $\text{FeS}_2 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ показано, что гальмиролиз сульфидно-серпентинитовых осадков в конечном счете приводит к формированию магнетита, сидерита и гидроксидов железа, что соответствует природным данным (Масленников и др., 2009; Токсичные элементы ..., 2014). Однако физико-химическое моделирование низкотемпературного природного гальмиролиза и диагенеза гиадокластитов базальтового состава до настоящего времени не было выполнено.

Еще меньше известно о влиянии газов (CO_2 , CH_4) на гальмиролиз и диагенез осадков, хотя осадки современных океанов и морей нередко характеризуются повышенными концентрациями газовой составляющей по сравнению с “нормальной” морской водой (Леин, Иванов, 2009; Judd, 2009; Marine ..., 2010; Di Bella et al., 2019, 2021; Aiuppa et al., 2021). Однако влияние газов на минеральные парагенезисы и условия взаимодействия базальтов с морской водой все еще остается количественно не оцененным.

Таким образом, задача статьи – показать результаты физико-химического моделирования взаимодействия морской воды с базальтами, в том числе и в присутствии дополнительных количеств CH_4 и CO_2 в низкотемпературных условиях.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В целях проверки условий формирования низкотемпературных минеральных парагенезисов выполнены расчеты взаимодействия морской воды с базальтовым стеклом. Рассмотрены три модели взаимодействия базальтов с морской водой: 1) фоновая – без участия газов (рис. 1); 2) с добавлением CH_4 (рис. 2); 3) с добавлением CO_2 (рис. 3).

Моделирование методом минимизации свободной энергии Гиббса в условиях локального равновесия выполнялось в программе “Селектор” (Карпов и др., 1995; Karпов et al., 1997; Чудненко, 2010). Использована мультисистема, применявшаяся нами ранее в расчетах по взаимодействию базальта и перидотита с морской водой (Melekestseva et al., 2014, 2017; Toffolo et al., 2020). В нее вошли независимые компоненты (элементы) Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Br, C, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, H, I, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, O, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Te, Ti, Tl, Zn. Из расчетов исключены ранее использовавшиеся Sr-клиноптилолит, джайпурит, сапфирин, ломонит, биксбиит, гаусманнит, хиолит как не соответствующие низкотемпературным условиям упомянутых моделей. Пирролизит исключен вследствие того, что по данным изучения железомарганцевых конкреций в равновесии с морской водой находятся минералы тодорокит и бернессит (к сожалению, для них нет термодинамических констант), а пирролизит образуется в результате диагенеза, понижая содержание марганца в растворе на два порядка.

В расчетах применялся сценарий взаимодей-

ствия твердофазного материала с морской водой в соответствии с изменением химического состава мультисистемы в зависимости от соотношения морская вода/базальт ($-\text{Sw}/\text{Bs} = \xi$) по схеме Х.С. Хелгесона (Helgeson, 1968). Отношение Sw/Bs задавалось изменением количества твердого вещества к 1 л морской воды по логарифмическому закону (десятичный логарифм) с шагом 0.02 (см. рис. 1). Алгоритм программы “Селектор” основан на принципе минимизации свободной энергии Гиббса в условиях локального равновесия в закрытой системе.

В целях анализа влияния газовых сипов на состав расчетных минеральных парагенезисов в систему добавлялись постоянные количества CH_4 – 0.1 моль – и CO_2 – 1 моль. Добавление метана имитировало примесь органического вещества, а также деятельность метаногенных бактерий или в небольшой степени участие метановых сипов. Добавление углекислого газа может быть соотнесено с окислением органического вещества сипами в процессе подводного выветривания. Степень протекания реакции $\xi = -\lg(\text{морская вода/базальт})$, т.е. возрастание количества базальтового стекла, вовлеченного в реакцию с морской водой, изменялось от 6 до –1. Исходный состав реагирующих веществ в системе приведен в табл. 1.

Моделирование взаимодействия оценивалось при $T = 2^\circ\text{C}$ и давлении 200 бар (1932 м водного столба морской воды), т.е. при параметрах, характерных для взаимодействия базальтов с морской водой в придонных глубоководных условиях (Курносов, 1986). Построение графиков выполнялось по специальной методике и написанному на языке VBA алгоритму, что позволило существенно повысить точность построения графиков и оперативность обработки информации, рассчитываемой в “Селекторе”, по сравнению с начальным вариантом программы (Чудненко, 2010).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты показали, что для повышенных значений $\xi > 3$ для всех моделей, кроме добавки CH_4 , т.е. при сильной промывке морской водой, в системе сохраняется окислительная обстановка (см. рис. 1а, 2а, 3а). Окислительные или восстановительные условия в системе определяются, прежде всего, наличием растворенного кислорода в морской воде, иона SO_4^{2-} , а также соотношением $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в составе исходной породы. При $\xi < 3$ (см. рис. 1а, 3а) она резко меняется на восстановительную, что отражается переходом графика Eh через нулевое значение (для системы с добавкой CO_2 переход постепенный при $\xi = 0.84$; см. рис. 3а). Для фоновой системы и с добавкой CH_4 (см. рис. 1, 2) pH не опускается ниже 8, а при $\xi < 1.2$ становится больше 10, т.е. в равновесной закрытой системе возникают высокощелоч-

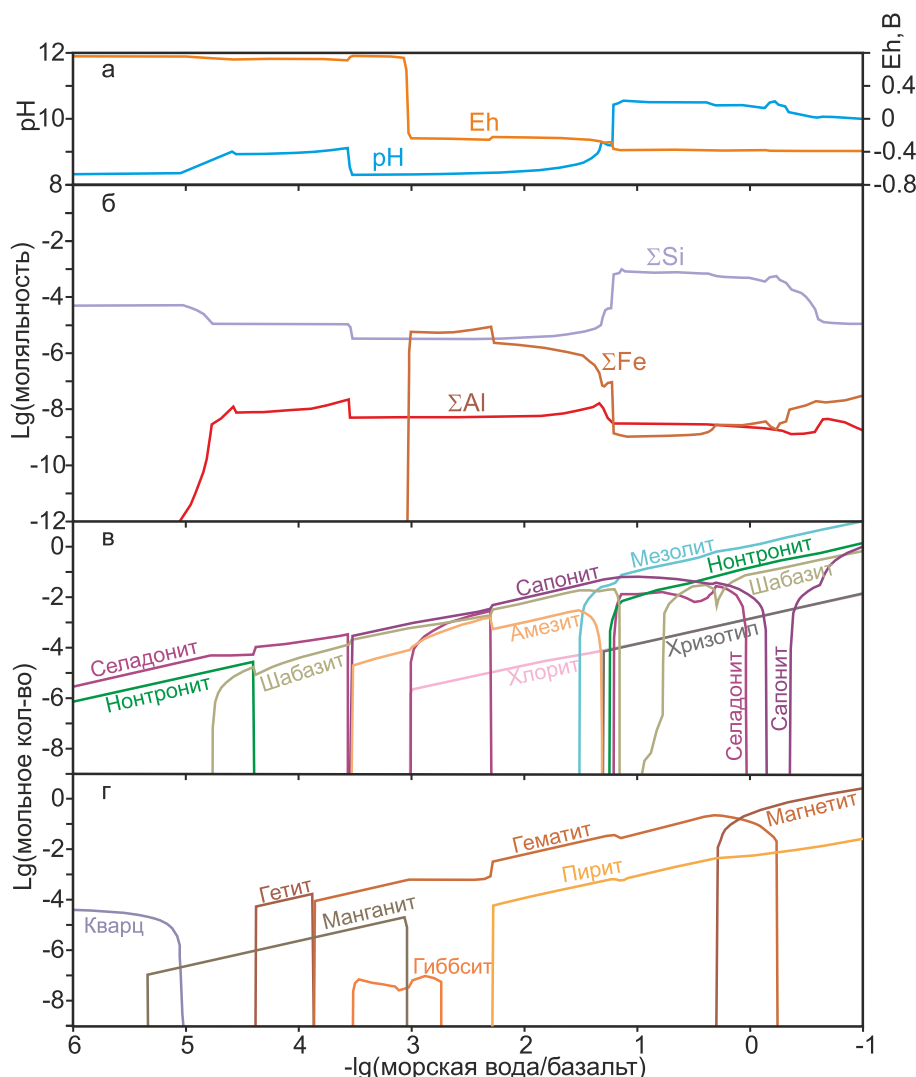


Рис. 1. Графики результатов расчетов взаимодействия морской воды (1 л) и переменного количества базальтового стекла при 2 °C и 200 бар (1932 м водного столба морской воды).

а – графики Eh и pH. Здесь и далее на рисунках по оси абсцисс отложен параметр $\xi = -\lg(\text{морская вода/базальт, Sw/Bs})$; б – кривые суммарных содержаний растворенных Al, Fe и Si; в – графики силикатных минералов, отлагающихся при взаимодействии морской воды и базальтового стекла; г – то же для окси- и гидроксидных минералов.

Fig. 1. The calculation results for the interaction of seawater (1 l) and a variable amount of basaltic glass at 2 °C and 200 bar (1932 m of seawater column).

а – lines of total Eh and pH graphs, here and in Figs 2–3, the vertical lines corresponds to ξ values $-\lg(\text{seawater/basalt, Sw/Bs})$; б – the lines of total contents of dissolved Al, Fe and Si; в – the lines of silicate minerals precipitated during the interaction of seawater and basaltic glass; г – the lines of oxy- and hydroxide minerals.

ные условия. Другая картина в отношении pH наблюдается в системе с добавкой CO_2 : кислые условия доминируют при ξ от 6 до 1.2, близкие нейтральные – при ξ от 1.2 до 0.2 и щелочные – при $\xi < 0.2$ (см. рис. 3а).

В окислительной области в системе с морской водой без добавок устойчива ассоциация нонтронит + селадонит + шабазит + манганит + гематит $\pm$ кварц $\pm$ гетит $\pm$ гиббсит (см. рис. 1в, 1г). (В решениях появляются ряд сульфидных минералов

и минералы с титаном, но в данной работе они не рассматриваются вследствие незначительного влияния на геохимию системы в низкотемпературных условиях). В системе с добавлением метана (см. рис. 2) нет окислительных условий на всем расчетном интервале. Для сценария с добавлением CO_2 (см. рис. 3в, г) в окислительных условиях характерны лишь халцедон и нонтронит.

В восстановительной обстановке во всех рассматриваемых моделях (см. рис. 1–3в, г; табл. 3) появля-

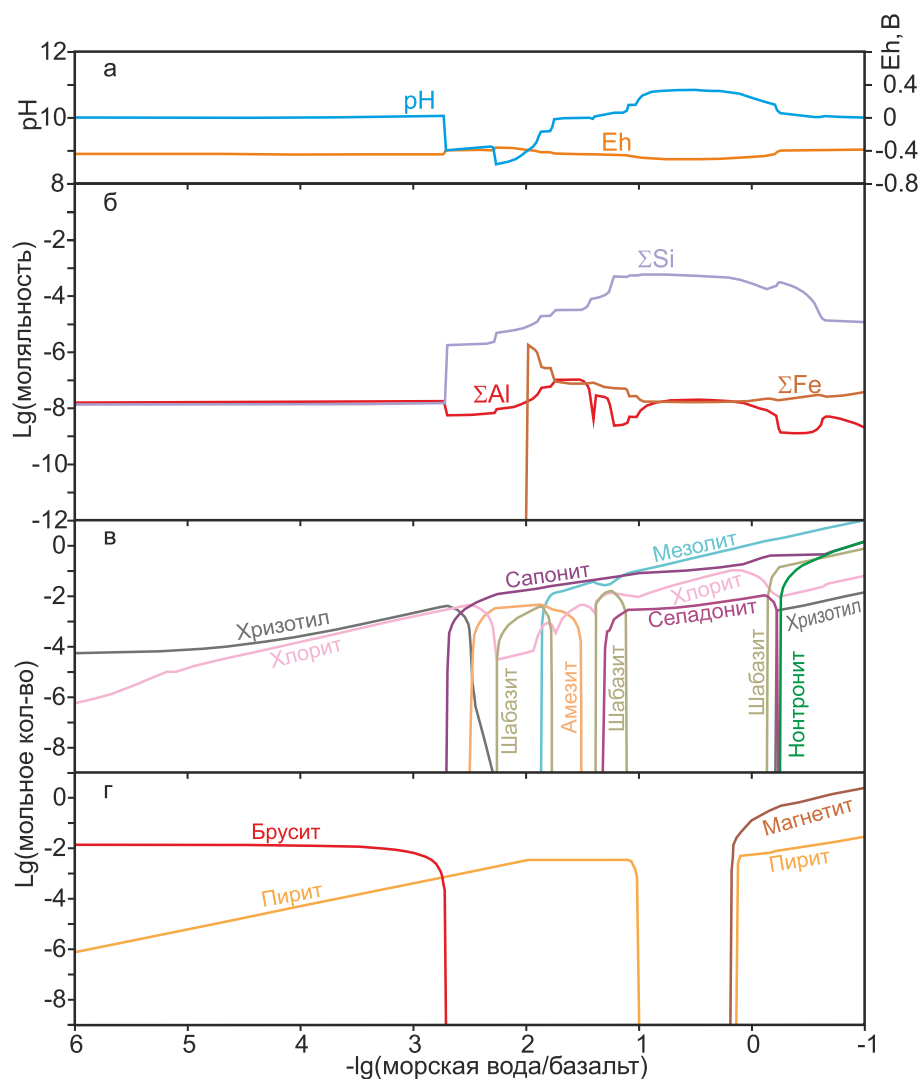


Рис. 2. Графики результатов расчетов взаимодействия морской воды (1 л) и переменного количества базальтового стекла с добавлением 0.1 моля CH_4 (const).

Условные обозначения – см. рис. 1.

Fig. 2. The calculation results for the interaction of seawater (1 l) and a variable amount of basaltic glass with the addition of 0.1 mol of CH_4 (const).

Symbols – see Fig. 1.

ются пирит и минералы, характерные для палагонитовых природных ассоциаций – смеси цеолитов, глинистых минералов, смешанослойных силикатов и частично оксидов и гидроксидов железа. Среди цеолитов во всех случаях отмечаются шабазит, мезолит, в системе с CO_2 к ним добавляется филлипсит. Среди глин и смешанослойных силикатов фиксируются повсеместно сапонит, нонтронит, хлорит, амезит. В системах с CH_4 к ним присоединяется селадонит, а с CO_2 – монтмориллонит и тальк.

В системе с добавлением 0.1 моля CH_4 восстановительные условия фиксируются для всех значений отношения Sw/Bs. Показательно отсутствие

гематита в полученном решении. В качестве реперных элементов для оценки равновесных концентраций в моделируемом растворе выбраны Fe, Al и Si – основные элементы большинства железисто-окисных руд осадочного происхождения, в том числе и железистых кварцитов. По данным моделирования оценено их содержание в растворе, равновесном с рассчитанными минеральными парагенезисами в условиях низких температур. Как показали расчеты, для моделей Sw + Bs и с добавлением CH_4 (см. рис. 1б, 2б) по содержанию железа резко обособились две области – с окислительными и восстановительными условиями. В первой его ко-

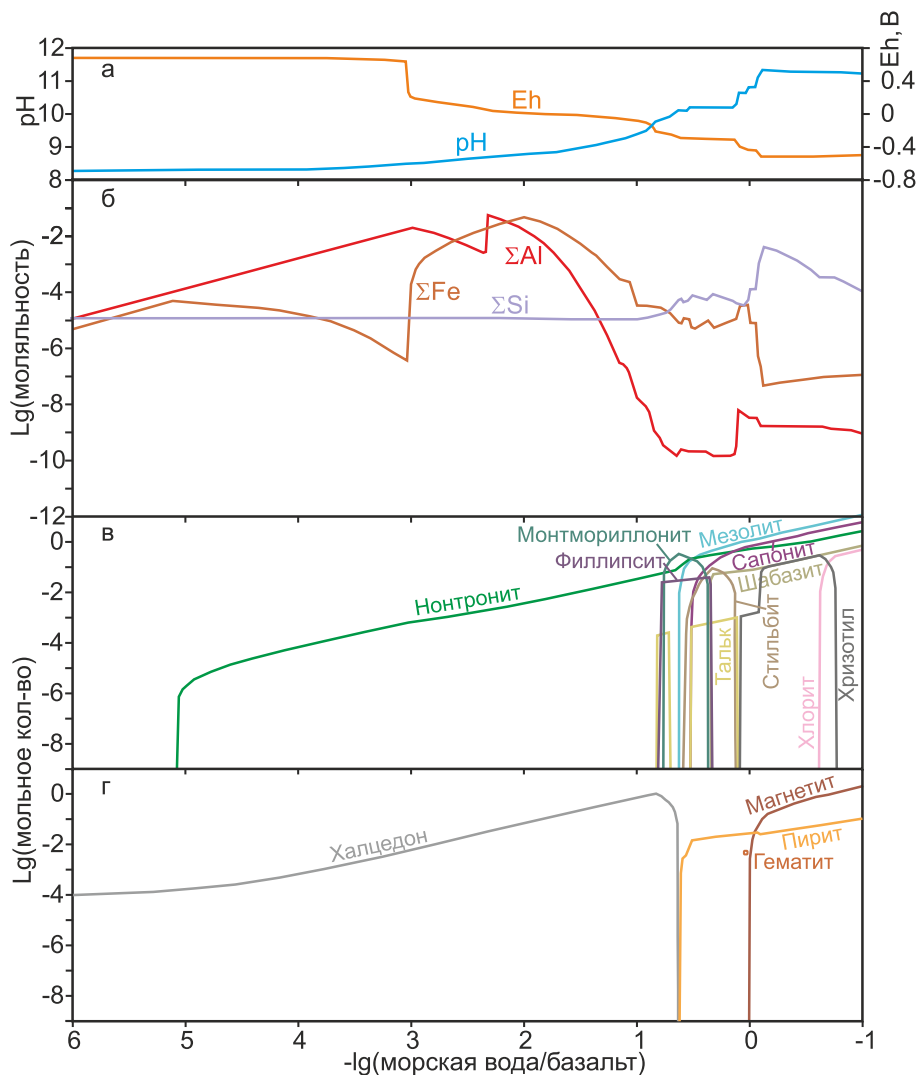


Рис. 3. Графики результатов расчетов взаимодействия морской воды (1 л) и переменного количества базальтового стекла с добавлением 1 моля CO_2 (const).

Условные обозначения – см. рис. 1.

Fig. 3. The calculation results of the interaction of seawater (1 l) and a variable amount of basalt glass with the addition of 1 mole of CO_2 (const).

Symbols – see Fig. 1.

личество очень низкое, тогда как во второй возрастает до значений 8.68×10^{-6} моль/кг H_2O для $\xi = 2.3$ в системе без дополнительных веществ. В табл. 2 приведены минимальные и максимальные содержания кремния и алюминия в растворе.

Как следует из таблицы, содержания Al в растворе при взаимодействии морской воды и базальтового стекла очень низкие и не превышают 1.11×10^{-7} моль/кг H_2O . Причем максимальные его значения достигаются в окислительной обстановке. Это значит, что Al сохраняется в минеральном веществе и не выносится раствором в условиях закрытых систем в приближении локального равновесия.

Железо также не выносится из минеральной части, но его максимумы лежат в восстановительной или переходной областях диаграмм (см. рис. 1–3 и табл. 2).

Более высокие максимумы Si (до 7.63×10^{-3} моль/кг H_2O) приурочены к восстановительным высокощелочным условиям ($\text{pH} = 10.5\text{--}11$) рассматриваемых систем. Это значит, что кремний может выноситься из минеральной матрицы при реакции базальтового стекла с морской водой.

В сценарии с добавкой CO_2 создаются другие условия извлечения элементов из твердых фаз. В интервале $3 > \xi > 1.2$ при низких pH, когда рас-

Таблица 1. Состав исходных веществ в расчетах (атомные количества элементов)**Table 1.** Composition of the starting components in the calculations (atomic quantities of elements)

Элемент	Базальтовое стекло (1 кг)	Морская вода (на 1 кг H ₂ O)
Ag	2.1×10^{-7}	1.9×10^{-11}
Al	2.97	1.1×10^{-9}
As	2.27×10^{-6}	1.6×10^{-8}
Au	6.1×10^{-9}	1×10^{-13}
B	6.289×10^{-4}	4.162×10^{-4}
Ba	3.578×10^{-4}	1.09×10^{-7}
Bi	3.5×10^{-8}	
Br	4.74×10^{-6}	8.385×10^{-4}
C	5.838×10^{-3}	2.248×10^{-3}
Ca	2.0718	1.028×10^{-2}
Cd	1.266×10^{-6}	6×10^{-10}
Cl	3.621×10^{-3}	0.546
Co	7.535×10^{-4}	2×10^{-11}
Cr	6.493×10^{-3}	4×10^{-9}
Cu	1.3×10^{-3}	2.4×10^{-9}
F	1.494×10^{-2}	6.843×10^{-5}
Fe	1.376	5.4×10^{-10}
H	0.318	1.14×10^{-3}
I	4.544×10^{-7}	4.57×10^{-7}
K	0.041	1.02×10^{-2}
Mg	1.885	0.053
Mn	0.025	3.6×10^{-10}
N	5.501×10^{-6}	0.001
Na	0.807	0.469
Ni	4.01×10^{-3}	8.2×10^{-9}
O	28.109	0.1196
P	0.023	2.002×10^{-6}
Pb	3.297×10^{-6}	1.3×10^{-11}
S	0.031	0.028
Sb	1.46×10^{-7}	1.64×10^{-9}
Se	4.132×10^{-6}	2×10^{-9}
Si	8.425	9.97×10^{-5}
Sr	1.6×10^{-3}	8.902×10^{-5}
Te	2.4×10^{-8}	5.5×10^{-13}
Ti	0.178	
Tl	1.16×10^{-7}	6.4×10^{-11}
Zn	1.1398×10^{-3}	5.4×10^{-9}

Примечание. Данные по базальтовым стеклам Атлантики загружены из базы данных PetDB (<https://search.earthchem.org/>), см. также (Melekestseva et al., 2017)), морская вода из (Maigne..., 2010). Данные из литературных источников пересчитаны на атомные количества элементов, состав морской воды скорректирован до значения pH = 8.06 ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар) добавлением 0.00014 м HCl.

Note. Data on Atlantic basaltic glasses were downloaded from the PetDB database (<https://search.earthchem.org/>), see also (Melekestseva et al., 2017)), seawater from (Maigne..., 2010). Data from literary sources were recalculated to atomic quantities of elements, the composition of seawater was adjusted to pH = 8.06 ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ bar) by adding 0.00014 m HCl.

твор находится в равновесии с нонтронитом и халцедоном, железо переходит в раствор в повышенных количествах (до 6.44×10^{-3} моль) в виде ионов Fe^{2+} и FeCl^+ . При этих же параметрах наблюдается и максимум Al (до 7.16×10^{-3} моль, $\xi = 2.32$) при одновременно низких содержаниях Si в растворе.

Оценки содержаний гетита, гематита, магнетита и пирита в моделируемых системах (табл. 3) показали, что максимальные массовые проценты в окисленной парагенетической ассоциации достигаются для гетита в системе базальтовое стекло–морская вода (без добавок) при $\xi = 4.38$, то же для гематита и магнетита (см. табл. 3). В восстановленной области пирит максимален (12.57 мас. %, $\xi = 2$) в системе с добавкой метана. Следует отметить, что образующихся названных выше железистых минералов меньше, чем силикатов, чтобы образовать значимые их количества, сравнимые с рудными концентрациями. Силикатные минералы во всех расчетных системах являются доминирующими фазами, их содержания порой на десятки процентов превышают железосодержащие оксиды и гидроксиды (см. табл. 3, 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соотношения гальмиролиза и диагенеза

В настоящее время до сих пор сохраняется проблема разделения таких важных процессов преобразования осадков, как гальмиролиз и диагенез (Фролов, 1992).

Гальмиролиз, или “подводное выветривание” – совокупность процессов механического, химического и биохимического преобразования осадков на поверхности дна при взаимодействии их с морской водой (*гали* – море, *мирос* – мазь, *лизис* – распад) (Hümmel, 1922). К настоящему времени стало общепринятым, что для гальмиролиза характерны процессы растворения, окисления, гидратации, гидролиза, ведущие к химическому разрушению минералов и возникновению новых (сметитов, природных хлоритов, гидрослюд, глауконита, палыгорскита, цеолитов, фосфатов, оксидов железа и марганца) (Fairbridge, 1983). Процессы гальмиролиза развиваются в открытой системе при значительном доступе свежей океанической воды, а значит, и таких активных реагентов подводного выветривания, как O_2 и CO_2 (Фролов, 1992). В условиях диагенеза перераспределение химических элементов и образование аутигенных минералов в основном происходят в иловых и поровых водах в процессе старения осадка в закрытой системе, дегидратации, дегазации, уплотнения частиц, снижения пористости и перехода разжиженного осадка в породу (Страхов, 1960; Фролов, 1992; Larsen et al., 1979; Singer, Müller, 1983). Некоторыми исследователями гальмиролиз в узком смысле рассматривается как ранняя окисли-

Таблица 2. Максимальные и минимальные суммарные содержания Al, Fe и Si в растворе модельных расчетных систем (моль/кг H₂O)

Table 2. Maximum and minimum total contents of Al, Fe and Si in the solution of model calculation systems (mol/kg H₂O)

Элемент	Sw + Bs		+0.1 моль CH ₄		+1 моль CO ₂	
	Min/max	ξ	Min/max	ξ	Min/max	ξ
Al	1.16 × 10 ⁻¹² / 2.21 × 10 ⁻⁸	5.1 3.56	1.19 × 10 ⁻⁹ / 9.86 × 10 ⁻⁸	−0.46 1.6	9.92 × 10 ⁻¹¹ / 7.16 × 10 ⁻³	0.64 2.32
Fe	1.11 × 10 ⁻¹⁴ / 8.68 × 10 ⁻⁶	5.9 2.3	2.09 × 10 ⁻¹⁸ / 1.61 × 10 ⁻⁶	6 1.98	1.97 × 10 ⁻⁸ / 6.44 × 10 ⁻³	−0.12 2
Si	3.40 × 10 ⁻⁶ / 1.06 × 10 ⁻³	3.52 1.14	1.29 × 10 ⁻⁸ / 5.77 × 10 ⁻⁴	6 −0.9	2.86 × 10 ⁻⁶ / 6.43 × 10 ⁻⁴	1.16 −0.12

Примечание. В первой строке таблицы – обозначение моделируемой системы. ξ = −lg(Sw/Bs), “+” означает, что к системе морская вода–базальтовое стекло добавлено постоянное количество названного компонента. Min и Max – соответственно минимальное и максимальное суммарное содержание элемента, полученное в решении для данного ξ.

Note. The first row of the table shows the designation of the system being modeled. ξ = −lg(Sw/Bs), “+” means that a constant amount of the named component has been added to the seawater–basalt glass system. Min and Max are the minimum and maximum total content, respectively, of the element obtained in the solution for a given ξ.

Таблица 3. Максимальные содержания (мас. %) окислов, гидроокислов и Fe-сульфидов в моделях для определенных расчетных соотношений морская вода–базальтовое стекло (ξ)

Table 3. Maximum contents (wt %) of oxides, hydroxides and Fe-sulfides in models for certain calculated seawater–basaltic glass ratios (ξ)

Минерал	Sw + Bs		+0.1 моль CH ₄		+1 моль CO ₂	
	Max	ξ	Max	ξ	Max	ξ
Гетит	9.96	4.38	–	–	–	–
Гематит	9.71	3.04	–	–	0.19	0.1
Магнетит	7.35	−0.26	6.48	−0.62	4.07	−1
Пирит	0.47	0.44	12.57	2	0.44	0.36
Пирротин	–	–	2.18	1	–	–

Примечание. Пояснения – см. табл. 2. Здесь и в табл. 4 прочерк – минерала нет в решении или его содержание менее 0.01%.

Note. Explanations – see Table 2. Here and in Table 4 a dash means that either the mineral is not present in the solution or its content is less than 0.01%.

тельная стадия диагенеза (Клёнова, 1948; Страхов, 1960). В ряде случаев разделение признаков гальмиролиза и диагенеза затруднительно, поэтому используют совмещенный термин “гальмиролиз-диагенез” (Геохимия диагенеза..., 1980).

В наших моделях расчет проводился в закрытой системе, характерной для перехода от раннего к позднему диагенезу. В левой части графиков при доминировании морской воды при участии CO₂ и O₂ условно стадия диагенеза совмещена с гальмиролизом, который обычно происходит в открытой системе. Однако содержания CO₂ и O₂ в нормальной морской воде не очень высокие (Kamrnan et al., 2014), поэтому продукты гальмиролиза должны быть проявлены слабо.

В соответствии с этими определениями рассчитанные нами графики можно разделить на две части. Левая вододоминирующая часть соответствует раннему диагенезу, когда морская вода значительно преобладает над количеством прореагировавшего базальтового стекла, правая – порододоминирующая часть – позднему диагенезу. Следует отметить, что в данном контексте термин “гальмиролиз” не используется, поскольку рассчитывается закрытая система, хотя начальные субщелочные окислительные условия характерны для этого процесса. Очевидно, что в этом варианте моделирования процессы гальмиролиза не могут считаться завершенными.

Таблица 4. Максимальные содержания силикатов и халцедона (мас. %) в решениях по взаимодействию морской воды и базальтового стекла для различных степеней протекания реакции (ξ)**Table 4.** Maximum contents of silicates and chalcedony (wt %) in solutions for the interaction of seawater and basalt glass for different degrees of reaction (ξ)

Минерал	Sw + Bs		+0.1 моль CH_4		+1 моль CO_2	
	Max	ξ	Max	ξ	Max	ξ
Нонтронит	22.8	4.6	—	—	13.7	3.04
Селадонит	76.8	4.8	—	—	—	—
Шабазит	63.6	3.54	—	—	10.93	0.78
Сапонит	32.3	1.32	54.35	2.26	21.96	–0.8
Мезолит	51.0	0.3	51.0	–0.12	42.33	–0.6
Хлорит	—	—	44.33	2.5	—	—
Амезит	—	—	22.7	2.6	—	—
Халцедон	—	—	—	—	До 100	—

Примечание. Пояснения – см. табл. 2, 3.

Note. Explanations – see Table 2, 3.

О взаимодействии океанской воды с базальтами

Считается, что гальмиролиз и диагенез пиллоулав базальтового состава на дне океанов происходит медленно с изменениями лишь тонкой стекловатой корки (Курносов, 1986). Однако очевидно, что скорость и, соответственно, эффективность гальмиролиза мелкообломочных гиалокластитов будет гораздо выше, поскольку, как известно из классической химии, скорость реакции увеличивается пропорционально увеличению площади поверхности частиц.

При гальмиролизе и диагенезе базальтовых гиалокластитов в первую очередь разрыхляется вулканическое стекло, переходя при гидратации в палагонит (Bonatti, 1965, 1967; Коссовская и др., 1982; Япаскерт, 2008) и смесь глинистых минералов (сапонит, смектит, хлорит), оксигидроксидов и оксидов железа (гетит, гематит) и цеолиты (Коссовская и др., 1982; Дриц, Коссовская, 1989; Дубинин, 2006).

В левой части графика ($\xi < 3$), при доминировании морской воды над количеством базальта растворы характеризуются высокими Eh и субщелочными значениями pH (см. рис. 1a). В этих условиях доминирует кварц ($\xi = 6-5$) в равновесии с второстепенными силикатными минералами – нонтронитом и селадонитом.

В древних отложениях преобразованными аналогами этой ассоциации, очевидно, являются апогиалокластитовые кремнистые пелитолиты и силициты, сформированные в кровле гиалокластитовых тефротурбидитов (Масленников, 1991). В интервале $\xi = 5.3-3$ появляется манганит, частично в ассоциации с гетитом. Ассоциация кварца, ман-

ганита и гетита соответствует яшмовым фациям, перекрывающим многие базальтовые комплексы (Брусницын, Жуков, 2010). Еще в 1936 г. выдающийся геолог Л.С. Либрович считал яшмы Южного Урала продуктами взаимодействия морской воды с пеплами (Либрович, 1936). Позже было обосновано выделение “пеплистых яшм”, развивавшихся по тонкому пеплу (Хворова, Вишневская, 1987). Действительно, в слоистых яшмах нередко сохраняются реликты гиалокластики (смектиты, гидрослюда, хлорит) базальтового состава (Пуркин, Денисова, 1987; Maslennikov et al., 2012).

В этих же условиях на гайотах глубоководных впадин океанов формируются гальмиролитические и диагенетические оксигидроксиды марганца железомарганцевых конкреций (Авдонин и др., 2007). В этой же части графика появляются шабазит, селадонит и нонтронит, впрочем доминирующие совместно с хлоритом и сапонитом в правой части графика. Интересно, что около значения $\xi = 3$ фиксируется гиббсит. Аналогами этого гиббсита могут быть субмаринные бокситы островодужных комплексов СУБРа (Урал), переслаивающиеся с яшмами (Масленников, 2021), поскольку бокситы несут признаки замещения базальтовой “пирокластики” минералами глинозема (Огородников, Гладковский, 1975).

В правой части графика начиная с $\xi = 3$ (см. рис. 1), скорее всего, отражена стадия позднего диагенеза, характеризующегося низкими значениями Eh. В начале этой стадии (ξ от 3 до 1.3) часть железа поступает в раствор, гетит сменяется гематитом и затем в конце графика ($\xi \approx 0$) – магнетитом. Два последних минерала находятся в ассоциации с пиритом, который обычно является поздним по отно-

шению к оксидам железа в яшмах (Пуркин, Денисова, 1987; Злотник-Хоткевич, Петрова, 1989). Начиная с $\xi \approx 1$ в растворе резко возрастает содержание кремнезема, тогда как содержание железа падает с повышением количества гематита, магнетита и пирита. Следует заметить, что незначительное количество алюминия в растворе появляется лишь после $\xi = 5$, слегка варьируясь и немного возрастая слева направо к концу интервала. Почти весь этот интервал сопровождается формированием хризотила и смектитов (сапонит, нонтронит) с относительно низкими содержаниями алюминия во второстепенном хлорите.

Как показали расчеты, минеральные ассоциации в моделях взаимодействия базальтового стекла и морской воды соответствуют природным палагонитам (цеолиты + глинистые минералы + гидроксиды), развивающимся по базальтам (Bonatti 1967; Jercinovic et al., 1990; Benzerara et al., 2007; Stranghoener et al., 2020; и др.). Расчеты свидетельствуют, что в низкотемпературном процессе взаимодействия морской воды с базальтовым стеклом оксигидроксиды железа, как правило, имеют подчиненное положение по отношению к силикатным минералам (см. табл. 3, 4), что не характерно для железных руд ($\text{Fe} > 22\text{--}40$ мас. %).

О влиянии CH_4

Появление метана в гиалокластитах может быть обусловлено различными причинами, среди которых распад газогидратов и органических веществ, бактериальный метаногенез, а также абиогенные процессы (Леин, Иванов, 2009). Результаты моделирования взаимодействия морской воды с гарцбургитами свидетельствуют о возможной генерации большого количества H_2 и CH_4 (Дмитриев и др., 2000), что подтверждено изучением циклов метана в современных океанических ультрамафит-базальтовых комплексах (Леин, Иванов, 2009).

В растворе с 0.1 моля CH_4 сохраняются низкие значения Eh. В левой части графика вместо кварца, гетита и манганита фоновой системы появляются брусит, хлорит и хризотил при подчиненном количестве пирита (см. рис. 2в, г). В правой части после небольшого снижения pH (ξ от 2.8 до 2) на всем протяжении в щелочных условиях концентрируются сапонит, хризотил и глинистые минералы, иногда в ассоциации с цеолитами (см. рис. 2в). При этом сохраняются низкие значения Eh раствора. В этих условиях железо может оставаться в растворе в виде иона Fe^{2+} в равновесии с пиритом (1.61×10^{-6} моль/кг H_2O , см. табл. 3, 4), а кремнезем выносятся в форме NaHSiO_3^0 . Действительно, в правой части графика наблюдается вынос Si и небольшой доли Fe в щелочных условиях. Если в левой части графика гетит, гематит и магнетит не встречаются, то в правой по мере уменьшения параметра $-\text{Sw}/\text{Bs}$

в интервале $\xi \approx 0.2 \dots -1$ появляется аутигенный магнетит, нарастает относительное количество пирита (см. рис. 2г).

Пирит, образующийся в современных осадках, содержит обильную информацию о просачивании метана (Леин, Иванов, 2009; Miao et al., 2021). Результаты показывают, что по сравнению с пиритом, образованным в обычных морских осадочных условиях, его содержание возрастает в осадке с глубиной по мере перехода от сульфатсодержащих к метансодержащим иловым водам (Miao et al., 2021). Как колломорфные, так и зернистые разновидности магнетита в осадочных породах и железных рудах нередко рассматриваются как продукты диагенеза (Ayupova et al., 2020; Novoselov et al., 2023; Ятимов, 2022), хотя механизмы образования аутигенного магнетита при просачивании метана все еще не столь ясны.

О влиянии CO_2

Судя по результатам моделирования, увеличение количества CO_2 (1 моль/л) существенно меняет картину графика по сравнению с фоновой системой: на ранней стадии отлагается лишь халцедон в кислых (pH = 3) окислительных ($E_h = 1$, $\xi > 5$) условиях. Результаты расчетов в данной области ξ могут быть сопоставимы с природными кремнистыми пелитолитами и силицитами, встречающимися в гиалокластитовых толщах базальтового и андезитобазальтового составов (Хворова, Вишневская, 1987).

По мере снижения E_h в кислых условиях ($\xi = 3\text{--}2$) в раствор переходят максимальные количества Fe и Al, содержания которых резко снижаются в слабощелочных (pH 8) восстановительных условиях позднего диагенеза. В правой части диаграммы в щелочных условиях возрастает количество растворенного кремния. На этой же стадии доминируют силикаты магнезия и цеолиты, а в конечной правой части графика – магнетит, пирит и гематит. Однако рудных концентраций оксиды железа не достигают, поскольку, в отличие от гальмизации, в представленных моделях системы диагенеза закрытые.

Это контрастирует с формированием богатой железорудной минерализации в местах современных выходов CO_2 . Формирование современных железорудных оолитов и донное замещение вулканокластов гетитом происходит, например, на участках диффузного поступления CO_2 на склоне вулканогенного острова Панареа (Эолийская островная дуга, Тирренское море) (Di Bella et al., 2019, 2021). Многочисленные текстурные признаки, свидетельствующие о палеовыходах газовых пузырей, фиксируются на поверхности и внутри железорудных слоев, например, на месторождениях Алтае-Саянской группы (Калугин, 1970; Кассандров, 2010; Kalugin, 1973).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Минеральные ассоциации, полученные в расчетах взаимодействия базальтового стекла и морской воды в низкотемпературных условиях, соответствуют природным гальмиролитическим палагонитам (цеолиты + глинистые минералы + оксигидроксиды и оксиды железа и марганца). Для всех моделей, кроме добавки CH_4 , при сильной промывке в системе сохраняется окислительная обстановка при существенном преобладании жидкой фазы.

2. Подтверждено предположение А.Г. Коссовской с соавторами (1982), что “процесс экстракции и обособления рудоносных выделений может быть приурочен к разным стадиям преобразования базальтов”. Однако физико-химическое моделирование для низкотемпературных условий показывает, что диагенез гиалокластитов, происходящий при уменьшении влияния иловых и поровых вод в закрытой системе, не приводит к формированию богатых железных и марганцевых руд. Вероятно, для формирования значимых промышленных месторождений железных руд в осадочных бассейнах требуется комплекс природных процессов: не только взаимодействие гиалокластита с неограниченным количеством морской воды, но и диффузное просачивание CO_2 или CH_4 в зону реакции. При углекислотном гальмиролизе при высоких соотношениях раствор/твердая фаза происходит практически полное разложение вулканического стекла.

3. Вынос Si усиливается в восстановительной щелочной обстановке. В системе с добавлением 0.1 моль CH_4 фиксируются магнетит, сапонит и нонтронит при отсутствии гематита и гетита в полученном решении. Установлено, что максимальные количества Si в растворе (см. рис. 2а) приурочены к восстановительным щелочным условиям ($\text{pH} = 10.5\text{--}11$), которые обеспечиваются высоким содержанием метана. Вероятно, в природных условиях формирование магнетита, гематита или гетита, иногда в ассоциации с пиритом, связано с вариациями соотношений CO_2/CH_4 .

4. У представленного подхода имеются перспективы создания разнообразных моделей в зависимости от обстановок осадконакопления. В частности, все еще остаются непознанными процессы гальмиролиза и железнакопления в хлоридных рассолах красноморского типа и содовых озер, хотя часть железорудных месторождений ассоциирует с эвапоритами (Atapour, Aftabi, 2017; Guo et al., 2022). Особые перспективы имеют модели взаимодействия вулканических стекол в условиях обмена веществом с окружающей средой при поступлении свежих порций кислородсодержащей морской воды, метана или углекислого газа в сопутствующих сипах.

Благодарности

Авторы благодарны Н.Р. Аюповой и И.Ю. Мелекесцевой за участие в подготовке рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдонин В.В., Жегалло Е.А., Сергеева Н.Е. (2019) Бактериальная природа оксидных железомарганцевых руд Мирового океана. М.: ГЕОС, 284 с.
- Авдонин В.В., Сергеева Н.Е. (2006) Особенности формирования и закономерности размещения оксидных руд мирового океана. *Руды и металлы*, 56-62.
- Авдонин В.В., Сергеева Н.Е., Ван К.В. (2007) Генетические особенности состава и строения железомарганцевых конкреций. *Изв. вузов. Геология и разведка*, (6), 49-55.
- Брусицын А.И., Жуков И.Г. (2010) Марганценозные отложения магнитогорского палеовулканического пояса (Южный Урал): строение залежей, состав, генезис. *Литосфера*, 2, 77-99.
- Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (*трансокеанский профиль*). (1980) (Ред. Э.А. Остроумов). М.: Наука, 288 с.
- Гричук Д.В. (2000) Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Науч. мир, 303 с.
- Дмитриев Л.В., Базылев Б.А., Борисов М.В. и др. (2000) Образование водорода и метана при серпентинизации мантийных гипербазитов океана и происхождение нефти. *Росс. журн. наук о Земле*, 1(1), 1-13.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. (1989) Сметиты как индикаторы геологических обстановок на континентах и океанах. *Генезис осадков и фундаментальные проблемы литологии*. М.: Наука, 7-37.
- Дубинин А.В. (2006) Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 360 с.
- Злотник-Хоткевич А.Г. (1989) Железистые и кремнисто-железистые осадки колчеданных месторождений. *Кремнисто-железистые отложения колчеданоносных районов*. Свердловск: УрО АН СССР, 45-52.
- Злотник-Хоткевич А.Г., Петрова М.А. (1979) Процессы синвулканического преобразования базальтов в Северных Мугоджарах и связь с ними колчеданного оруденения. *Геол. руд. месторождений*, 1, 72-86.
- Калугин А.С. (1970) Атлас текстур и структур вулканогенно-осадочных железных руд Алтая (источники вещества, условия и механизмы отложения, явления диагенеза, эпигенеза и метаморфизма руд). Л.: Недра, 176 с.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Кулик Д.А., Павлов А.Л., Третьяков Г.А., Кашик С.А. (1995) Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий. *Геология и геофизика*, 36(4), 3-21.
- Кассандров Э.Г. (2010) Краснополосчатые джеспилиты Алтая и их значение для расшифровки генезиса докембрийских железистых карцитов и скарново-магнетитовых месторождений. Новосибирск: СНИИГиМС, 165 с.
- Клёнова М.В. (1948) Геология моря. М.: Учпедгиз, 495 с.
- Коссовская А.Г., Петрова В.В., Шутов В.Д. (1982) Минеральные ассоциации палагонитизации океанических базальтов и проблемы экстракции рудных компонентов. *Литол. и полезн. ископаемые*, 4, 10-31.

- Курнос В.Б. (1986) Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения (по материалам глубоководного бурения). М.: Наука, 250 с.
- Леин А.Ю., Иванов М.В. (2009) Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 576 с.
- Либрович Л.С. (1936) Геологическое строение Кизило-Уртазымского района на Южном Урале. *Тр. ЦНИГРИ, вып. 81*. М.: ОНТИ НКТП СССР, 208 с.
- Масленников В.В. (1991) Литологический контроль медноколчеданных руд (на примере Сибайского и Октябрьского месторождений Урала). Свердловск: УрО РАН СССР, 139 с.
- Масленников В.В. (2021) О возможной роли сипового биогальмиролиза в формировании субмаринных месторождений. *Металлогения древних и современных океанов – 2021. Сингенез, эпигенез, гипергенез*. Миасс: ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 5-9.
- Масленников В.В., Третьяков Г.А., Мелекесцева И.Ю. (2009) Физико-химическое моделирование минералообразования при субмаринном гипергенезе сульфидно-серпентинитовых обломочных отложений. *Металлогения древних и современных океанов – 2009*. Миасс: ИМин УрО РАН, 50-54.
- Огородников О.Н., Гладковский А.К. (1975) Геосинклинальные месторождения бокситов на Урале и их связь с вулканизмом. М.: Наука, 96 с.
- Пуркин А.В., Денисова Т.А. (1987) Геологические критерии прогнозирования и поисков на Урале скрытых стратиформных медноколчеданных месторождений, сформированных по продуктам субмаринного выветривания базальтов. Свердловск: Уралгеология, 190 с.
- Рудницкий В.Ф., Алешин К.Б., Кузнецов А.Ж., Иванченко В.С. (2013) Строение магнетитовых залежей Естюнинского железорудного месторождения на Среднем Урале. *Геол. руд. месторождений*, **55**(6), 546-562.
- Старикова Е.В. (2010) Термодинамическая модель гидротермально-осадочного марганцевого рудообразования. *Литосфера*, (3), 163-170.
- Страхов Н.М. (1960) Основы теории литогенеза. Т. 1. М.: АН СССР, 212 с.
- Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. (2014) (В.В. Масленников, Н.Р. Аюпова, С.П. Масленникова, Г.А. Третьяков, И.Ю. Мелекесцева, Н.П. Сафина, Е.В. Белолюб, Р.Р. Ларж, Л.В. Данышевский, А.С. Целуйко, А.Г. Гладков, Ю.Д. Крайнев). Екатеринбург: РИО УрО РАН, 340 с.
- Третьяков Г.А. (2015) Минеральные ассоциации и поведение рудообразующих элементов при взаимодействии пород с морской водой в гидротермальных условиях. *Литосфера*, (6), 142-147.
- Фролов В.Т. (1992) Литология. Кн. 1: Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 336 с.
- Харин Г.С. (1981) Вторичные минералы в подводных базальтах Северной Атлантики. *Минеральные преобразования пород океанического субстрата*. М.: Наука, 22-29.
- Хворова И.В., Вишневская В.С. (1987) Кремнистые породы складчатых поясов фанерозоя. *Происхождение и практическое использование кремнистых пород*. М.: Наука, 59-78.
- Чудненко К.В. (2010) Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 287 с.
- Япаскерт О.В. (2008) Генетическая минералогия и стадийный анализ процессов осадочного породо- и рудообразования. Учеб. пособие. М.: ЭСЛАН, 356 с.
- Ятимов У.А., Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А. (2022) Элементы-примеси в магнетите как индикаторы условий образования железных руд месторождения Акташ, Западный Карамазар, Таджикистан. *Изв. Томск. политехн. ун-та. Геоинжиниринг*, **12**, 151-167.
- Aiuppa A., Hall-Spencer J.M., Milazzo M., Turco G., Caliro S., Di Napoli R. (2021) Volcanic CO₂ seep geochemistry and use in understanding ocean acidification. *Biogeochemistry*, **152**, 93-115. [https://doi.org/10.1007/s10533-020-00737-9\(0123456789](https://doi.org/10.1007/s10533-020-00737-9(0123456789)
- Atapour H., Aftabi A. (2017) The possible synglaciogenic Ediacaran hematitic banded iron salt formation (BISF) at Hormuz Island, southern Iran: Implications for a new style of exhalative hydrothermal iron-salt system. *Ore Geol. Rev.*, **89**, 70-95.
- Ayupova N.R., Novoselov K.A., Maslennikov V.V., Melekestseva I.Yu., Hollis S.P., Artemyev D.A., Tessalina S.G. (2020) The formation of magnetite ores of the Glubochenskoe deposit, Turgai iron belt, Russia: new structural, mineralogical, geochemical, and isotopic constraints. *Mineral. Depos.*, **56**, 103-123. <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00994-6>
- Bach W., Klein F. (2009) The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling. *Lithos*, **112**, 103-117.
- Benzerara K., Menguy N., Banerjee N.R., Tyliszczak T., Brown Jr. G.E., Guyot F. (2007) Alteration of submarine basaltic glass from the Ontong Java Plateau: A STXM and TEM study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **260**, 187-200.
- Bethke C.M. (2008) Geochemical and Biogeochemical reaction modeling. Cambridge University Press, N. Y. 2nd ed. 543 p.
- Bonatti E. (1967) Mechanisms of deep-sea volcanism in the South Pacific. *Res. Geochem.*, **2**, 453-491.
- Bonatti E. (1965) Palagonite, Hyaloclastites and Alteration of Volcanic Glass in the Ocean. *Bull. Volcanol.*, **28**, 257-269.
- Di Bella M., Pirajno F., Sabatino G., Quartieri S., Barbieri R., Cavalazzi B., Ferretti A., Danovaro R., Romeo T., Andaloro F. et al. (2021) Rolling Ironstones from Earth and Mars: Terrestrial Hydrothermal Ooids as a Potential Analogue of Martian Spherules. *Minerals*, **11**, 460. <https://doi.org/10.3390/min11050460>
- Di Bella M., Sabatino G., Quartieri S., Ferretti A., Cavalazzi B., Barbieri R., Foucher F., Messori F., Italiano F. (2019) Modern iron ooids of hydrothermal origin as a proxy for ancient deposits. *Sci. Rep.*, **9**, 7107. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43181-y>
- Fairbridge R.W. (1983) Syndiagenesis–anadiagenesis–epidiagenesis: phases of lithogenesis. *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier Amsterdam, Netherlands, V. 2, 17-113. DOI: 10.1016/S0070-4571(08)71044-6
- Flick H., Nesbor H.D. (1990) Iron ore of the Lahn-Dill type formed by diagenetic seeping of pyroclastic sequences – a case study on the Schalstein section at Gänseberg (Weilburg). *Geologische Rundschau*, 401-415.
- Grichuk D.V. (2012) Thermodynamic model of oreforming

- processes in a submarine Island-arc hydrothermal system. *Geochem. Int.*, **50**(13), 1069-1100.
- Guo D., Li Y., Duan C., Fan C. (2022) Involvement of evaporite layers in the formation of iron oxide-apatite ore deposits: Examples from the Luohe deposit in China and the El Laco deposit in Chile. *Minerals*, **12**, 1043.
- Helgeson H.C. (1968) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 853-877.
- Hümmel K. (1922) Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse (=submarine Gesteinszersetzung). *Geologische Rundschau*, **13**(2), 97-136.
- Jercinovic M.J., Keil K., Smith M.R., Schmitt R.A. (1990) Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2679-2696.
- Judd A.M. (2009) Seabed fluid flow: the impact on geology, biology and the marine environment. Cambridge University Press, 475 p.
- Kalugin A.S. (1973) Geology and genesis of the Devonian banded iron-formation in Altai, western Siberia and eastern Kazakhstan. *Genesis of Precambrian iron and manganese deposits*. Proceedings of the Kiev Symposium, 20-25 August 1970, France: Unesco, 158-165.
- Kampman N., Bickle M., Wigley M., Dubacq B. (2014) Fluid flow and CO₂-fluid-mineral interactions during CO₂-storage in sedimentary basins. *Chem. Geol.*, **369**, 22-50. doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.11.012
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. (1997) Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibrium, and numerical algorithms. *Amer. J. Sci.*, **297**, 767-806.
- Larsen G., Chilingarian G.V. (1979) Introduction – Diagenesis of sediments and rocks *Diagenesis in sediments and sedimentary rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier: Amsterdam–Oxford–N. Y., 1-29. https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)71070-7
- Marine Chemistry and Geochemistry: A Derivative of Encyclopedia of Ocean Sciences. (2010) (Eds J.H. Steele, S.A. Thorpe, K.K. Turekian). 2nd ed. L., Elsevier, 631 p.
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R. (2012) Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geol. Rev.*, **47**, 5-41. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.03.008
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova, S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, **9**, 150. doi:10.3390/min9030150
- McCullom 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., Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danyushevsky L., Large R., Yuminov A.M., Sadykov S.A. (2017) Gold-and Silver-Rich Massive Sulfides from the Semenov-2 Hydrothermal Field, 13° 31.13'N, Mid-Atlantic Ridge: a Case of Magmatic Contribution? *Econ. Geol.*, **112**, 741-773.
- 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 Geology*, **349**, 37-54.
- Miao X., Xiuli Feng X., Liu X., Li J., Wei J. (2021) Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite. *Marine Petrol. Geol.*, **133**, 105231. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105231
- Novoselov K., Belogub E., Shilovkich V., Artemyev D., Blinov I., Filippova K. (2023) Origin of ironstones of the Udokan Cu deposits (Siberia, Russia): A key study using SEM and LA-ICP-MS. *J. Geochem. Explor.*, **249**, 107221. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107221
- Palandri J.L., Reed M.H. (2004) Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**(5), 1115-1133.
- Pierre S., Gysi A.P., Monecke T. (2018) Fluid chemistry of mid-ocean ridge hydrothermal vents: A comparison between numerical modeling and vent geochemical data. *Geofluids*, 1389379.
- Silantyev S.A., Novoselov A.A., Mironenko M.V. (2011) Hydrothermal systems in peridotites at slow-spreading ridges. Modeling phase transformations and material balance: role of gabbroids. *Petrology*, **19**(3), 217-236.
- Singer A., Müller G. (1983) Diagenesis in Argillaceous Sediments. *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier, Amsterdam, Netherlands, V. 2, 115-211. DOI: 10.1016/S0070-4571(08)71045-8
- Stranghoener M., Dultz S., Behrens H., Schippers A. (2020) Far from equilibrium basaltic glass alteration: The influence of Fe redox state and thermal history on element mobilization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **273**, 85-98.
- Tivey M.K. (1995) Modeling chimney growth and associated fluid flow at seafloor hydrothermal vent sites. *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. Geophys. Monogr.*, **91**, 158-177.
- Tivey M.K., McDuff R.E. (1990) Mineral precipitation in the walls of black smoker chimneys: A quantitative model of transport and chemical reaction. *J. Geophys. Res.*, **95**(B8), 12617-12637.
- Toffolo L., Nimis P., Tret'yakov G.A., Melekestseva I.Y., Beltenev V.E. (2020) Seafloor massive sulfides from mid-ocean ridges: Exploring the causes of their geochemical variability with multivariate analysis. *Earth-Sci. Rev.*, **201**(B1), 102958, DOI: 10.1016/j.earscirev.2019.102958

REFERENCES

- Aiuppa A., Hall-Spencer J.M., Milazzo M., Turco G., Caliro S., Di Napoli R. (2021) Volcanic CO₂ seep geochemistry and use in understanding ocean acidification. *Biogeochemistry*, **152**, 93-115. https://doi.org/10.1007/s10533-020-00737-9(0123456789)
- Atapour H., Aftabi A. (2017) The possible synglaciogenic Ediacaran hematitic banded iron salt formation (BISF) at Hormuz Island, southern Iran: Implications for a new style of exhalative hydrothermal iron-salt system. *Ore Geol. Rev.*, **89**, 70-95.
- Avdonin V.V., Sergeeva N.E. (2006) Features of forma-

- tion and distribution patterns of oxide ores of the world ocean. *Rudy i Metally*, 56–62. (In Russ.)
- Avdonin V.V., Sergeeva N.E., Van K.V. (2007) Genetic features of the composition and structure of ferromanganese concretions. *Izv. Vuzov. Geologiya i Razvedka*, **6**, 49–55. (In Russ.)
- Avdonin V.V., Zhegallo E.A., Sergeeva N.E. (2019) Bacterial nature of oxide iron-manganese ores of the World Ocean. Moscow, GEOS Publ., 284 p. (In Russ.)
- Ayupova N.R., Novoselov K.A., Maslennikov V.V., Melekestseva I.Yu., Hollis S.P., Artemyev D.A., Tessalina S.G. (2020) The formation of magnetite ores of the Glubochenskoe deposit, Turgai iron belt, Russia: new structural, mineralogical, geochemical, and isotopic constraints. *Mineral. Depos.*, **56**, 103–123. <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00994-6>
- Bach W., Klein F. (2009) The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling. *Lithos*, **112**, 103–117.
- Benzerara K., Menguy N., Banerjee N.R., Tyliszczak T., Brown Jr. G.E., Guyot F. (2007) Alteration of submarine basaltic glass from the Ontong Java Plateau: A STXM and TEM study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **260**, 187–200.
- Bethke C.M. (2008) Geochemical and Biogeochemical reaction modeling. Cambridge University Press, N. Y. 2nd ed. 543 p.
- Bonatti E. (1967) Mechanisms of deep-sea volcanism in the South Pacific. *Res. Geochem.*, **2**, 453–491.
- Bonatti E. (1965) Palagonite, Hyaloclastites and Alteration of Volcanic Glass in the Ocean. *Bull. Volcanol.*, **28**, 257–269.
- Brusnitsyn A.I., Zhukov I.G. (2010) Manganiferous deposits of the Magnitogorsk paleovolcanic belt (Southern Urals): structure of deposits, composition, genesis. *Lithosphere*, (2), 77–99. (In Russ.)
- Di Bella M., Pirajno F., Sabatino G., Quartieri S., Barbieri R., Cavalazzi B., Ferretti A., Danovaro R., Romeo T., Andaloro F. et al. (2021) Rolling Ironstones from Earth and Mars: Terrestrial Hydrothermal Ooids as a Potential Analogue of Martian Spherules. *Minerals*, **11**, 460. <https://doi.org/10.3390/min11050460>
- Di Bella M., Sabatino G., Quartieri S., Ferretti A., Cavalazzi B., Barbieri R., Foucher F., Messori F., Italiano F. (2019) Modern iron ooids of hydrothermal origin as a proxy for ancient deposits. *Sci. Rep.*, **9**, 7107. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43181-y>
- Dmitriev L.V., Bazylev B.A., Borisov M.V. et al. (2000) Formation of Hydrogen and Methane during Serpentinization of Mantle Oceanic Ultrabasites and the Origin of Oil. *Russ. Zhurn. Nauk o Zemle*, **1**(1), 1–13. (In Russ.)
- Drits V.A., Kossovskaya A.G. (1989) Smectites as Indicators of Geological Settings on Continents and Oceans. *Genesis of Sediments and Fundamental Problems of Lithology*. Moscow, Nauka Publ., 7–37. (In Russ.)
- Dubin A.V. (2006) Geochemistry of rare earth elements in the ocean. Moscow, Nauka Publ., 360 p. (In Russ.)
- Fairbridge R.W. (1983) Syndiagenesis–anadiagenesis–epidiagenesis: phases of lithogenesis. *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilinger). Elsevier Amsterdam, Netherlands, V. 2, 17–113. DOI: 10.1016/S0070-4571(08)71044-6
- Flick H., Nesbor H.D. (1990) Iron ore of the Lahn-Dill type formed by diagenetic seeping of pyroclastic sequences – a case study on the Schalstein section at Gänsberg (Weilburg). *Geologische Rundschau*, 401–415.
- Frolov V.T. (1992) Lithology. B. 1: Tutorial. Moscow, MGU Publ., 336 p. (In Russ.)
- Geochemistry of Diagenesis of Pacific Ocean Sediments (Transoceanic Profile). (1980) (Ed. E.A. Ostroumov). Moscow, Nauka Publ., 288 p. (In Russ.)
- Grichuk D.V. (2012) Thermodynamic model of oreforming processes in a submarine Island-arc hydrothermal system. *Geochem. Int.*, **50**(13), 1069–1100.
- Grichuk D.V. (2000) Thermodynamic Models of Submarine Hydrothermal Systems. Moscow, Nauchnyi Mir Publ., 303 p. (In Russ.)
- Guo D., Li Y., Duan C., Fan C. (2022) Involvement of evaporite layers in the formation of iron oxide-apatite ore deposits: Examples from the Luohe deposit in China and the El Laco deposit in Chile. *Minerals*, **12**, 1043.
- Helgeson H.C. (1968) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 853–877.
- Hümmel K. (1922) Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse (=submarine Gesteinszersetzung). *Geologische Rundschau*, **13**(2), 97–136.
- Jercinovic M.J., Keil K., Smith M.R., Schmitt R.A. (1990) Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2679–2696.
- Judd A.M. (2009) Seabed fluid flow: the impact on geology, biology and the marine environment. Cambridge University Press, 475 p.
- Kalugin A.S. (1970) Atlas of textures and structures of volcanogenic-sedimentary iron ores of Altai (sources of matter, conditions and mechanisms of deposition, phenomena of diagenesis, epigenesis and metamorphism of ores). Leningrad, Nedra Publ., 176 p. (In Russ.)
- Kalugin A.S. (1973) Geology and genesis of the Devonian banded iron-formation in Altai, western Siberia and eastern Kazakhstan. *Genesis of Precambrian iron and manganese deposits*. Proceedings of the Kiev Symposium, 20–25 August 1970, France: Unesco, 158–165.
- Kampman N., Bickle M., Wigley M., Dubacq B. (2014) Fluid flow and CO₂-fluid-mineral interactions during CO₂-storage in sedimentary basins. *Chem. Geol.*, **369**, 22–50. doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.11.012
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Bychinskii V.A., Kulik D.A., Pavlov A.L., Tret'akov G.A., Kashik S.A. (1995) Minimization of free energy in the calculation of heterogeneous equilibria. *Geol. Geofiz.*, **36**(4), 3–21. (In Russ.)
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. (1997) Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibrium, and numerical algorithms. *Amer. J. Sci.*, **297**, 767–806.
- Kassandrov E.G. (2010) Red-banded jaspilites of Altai and their significance for deciphering the genesis of Precambrian ferruginous carcites and skarn-magnetite deposits. Novosibirsk, SNIIGGiMS Publ., 165 p. (In Russ.)
- Kharin G.S. (1981) Secondary minerals in submarine basalts of the North Atlantic. *Mineral transformations of oceanic substrate rocks*. Moscow, Nauka Publ., 22–29. (In Russ.)
- Khvorova I.V., Vishnevskaya V.S. (1987) Siliceous rocks of the Phanerozoic folded belts. *Origin and practical use of siliceous rocks*. Moscow, Nauka Publ., 59–78. (In Russ.)
- Klenova M.V. (1948) Geology of the sea. Moscow, Uchpedgiz Publ., 495 p. (In Russ.)

- Kossovskaya A.G., Petrova V.V., Shutov V.D. (1982) Mineral associations of palagonitization of oceanic basalts and problems of extraction of ore components. *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, **4**, 10-31. (In Russ.)
- Kurnosov V.B. (1986) Hydrothermal alterations of basalts in the Pacific Ocean and metalliferous deposits (based on deep-sea drilling data). Moscow, Nauka Publ., 250 p. (In Russ.)
- Larsen G., Chilingarian G.V. (1979) Introduction – Diagenesis of sediments and rocks *Diagenesis in sediments and sedimentary rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier: Amsterdam–Oxford–N. Y., 1-29. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(08\)71070-7](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)71070-7)
- Lein A.Yu., Ivanov M.V. (2009) Biogeochemical cycle of methane in the ocean. Moscow, Nauka Publ., 576 p. (In Russ.)
- Librovich L.S. (1936) Geological structure of the Kizilo-Urtazym region in the Southern Urals. *Tr. TsNIGRI*, Iss. 81. Moscow, ONTI NKTP SSSR Publ., 208 p. (In Russ.)
- Marine Chemistry and Geochemistry: A Derivative of Encyclopedia of Ocean Sciences. (2010) (Eds J.H. Steele, S.A. Thorpe, K.K. Turekian). 2nd ed. L., Elsevier, 631 p.
- Maslennikov V.V. (1991) Lithological control of copper pyrite ores (on the example of the Sibay and Oktyabrskoye deposits of the Urals). Sverdlovsk, UrO RAN SSSR Publ., 139 p. (In Russ.)
- Maslennikov V.V. (2021) On the possible role of seep biogeochemistry in the formation of submarine deposits. *Metallogeny of ancient and modern oceans – 2021. Syngenes, epigenesis, hypergenesis*. Miass, YuU FNTs MiG UrO RAN, 5-9. (In Russ.)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R. (2012) Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geol. Rev.*, **47**, 5-41. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.03.008>
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova, S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, **9**, 150. doi:10.3390/min9030150
- Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A., Melekestseva I.Yu. (2009) Physicochemical modeling of mineral formation during submarine hypergenesis of sulfide-serpentinite clastic deposits. *Metallogeny of ancient and modern oceans – 2009*. Miass, IMin UrO RAN, 50-54. (In Russ.)
- McCullom 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., Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danyushevsky L., Large R., Yuminov A.M., Sadykov S.A. (2017) Gold-and Silver-Rich Massive Sulfides from the Semenov-2 Hydrothermal Field, 13° 31.13'N, Mid-Atlantic Ridge: a Case of Magmatic Contribution? *Econ. Geol.*, **112**, 741-773.
- 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.
- Miao X., Xiuli Feng X., Liu X., Li J., Wei J. (2021) Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite. *Marine Petrol. Geol.*, **133**, 105231. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105231>
- Novoselov K., Belogub E., Shilovskikh V., Artemyev D., Blinov I., Filippova K. (2023) Origin of ironstones of the Udokan Cu deposits (Siberia, Russia): A key study using SEM and LA-ICP-MS. *J. Geochem. Explor.*, **249**, 107221. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107221>
- Ogorodnikov O.N., Gladkovskii A.K. (1975) Geosynclinal bauxite deposits in the Urals and their relationship with volcanism. Moscow, Nauka Publ., 96 p. (In Russ.)
- Palandri J.L., Reed M.H. (2004) Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**(5), 1115-1133.
- Pierre S., Gysi A.P., Monecke T. (2018) Fluid chemistry of mid-ocean ridge hydrothermal vents: A comparison between numerical modeling and vent geochemical data. *Geofluids*, 1389379.
- Purkin A.V., Denisova T.A. (1987) Geological criteria for forecasting and prospecting in the Urals for hidden stratiform copper-pyrite deposits formed by the products of submarine weathering of basalts. Sverdlovsk, Uralgeologiya Publ., 190 p. (In Russ.)
- Rudnitskii V.F., Aleshin K.B., Kuznetsov A.Zh., Ivanchenko V.S. (2013) Structure of magnetite deposits of the Yestyuninsky iron ore deposit in the Middle Urals. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii*, **55**(6), 546-562. (In Russ.)
- Silantyev S.A., Novoselov A.A., Mironenko M.V. (2011) Hydrothermal systems in peridotites at slow-spreading ridges. Modeling phase transformations and material balance: role of gabbroids. *Petrology*, **19**(3), 217-236.
- Singer A., Müller G. (1983) Diagenesis in Argillaceous Sediments. *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier, Amsterdam, Netherlands, V. 2, 115-211. DOI: 10.1016/S0070-4571(08)71045-8
- Starikova E.V. (2010) Thermodynamic model of hydrothermal-sedimentary manganese ore formation. *Lithosphere*, (3), 163-170. (In Russ.)
- Strakhov N.M. (1960) Fundamentals of the Theory of Lithogenesis. V. I. Moscow, AN SSSR Publ., 212 p. (In Russ.)
- Stranghoener M., Dultz S., Behrens H., Schippers A. (2020) Far from equilibrium basaltic glass alteration: The influence of Fe redox state and thermal history on element mobilization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **273**, 85-98.
- Tivey M.K. (1995) Modeling chimney growth and associated fluid flow at seafloor hydrothermal vent sites. *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. Geophys. Monogr.*, **91**, 158-177.
- Tivey M.K., McDuff R.E. (1990) Mineral precipitation in the walls of black smoker chimneys: A quantitative model of transport and chemical reaction. *J. Geophys. Res.*, **95**(B8), 12617-12637.
- Toffolo L., Nimis P., Tret'yakov G.A., Melekestseva I.Y., Beltenev V.E. (2020) Seafloor massive sulfides from mid-ocean ridges: Exploring the causes of their geochemical variability with multivariate analysis. *Earth-Sci. Rev.*, **201**(B1), 102958, DOI: 10.1016/j.earscirev.2019.102958
- Toxic Elements in Pyrite-Forming Systems. (2014)

- (V.V. Maslennikov, N.R. Ayupova, S.P. Maslennikova, G.A. Tretyakov, I.Yu. Melekestseva, N.P. Safina, E.V. Belogub, R.R. Larzh, Danyushevsky L.V., Tseluiko A.S. Gladkov A.G., Kraynev Yu.D. Ekaterinburg, RIO UrO RAN Publ., 340 p. (In Russ.)
- Tret'akov G.A. (2015) Mineral Associations and Behavior of Ore-Forming Elements during Rock Interaction with Seawater under Hydrothermal Conditions. *Lithosphere*, (6), 142-147. (In Russ.)
- Zlotnik-Khotkevich A.G. (1989) Ferruginous and siliceous-ferruginous sediments of pyrite deposits. *Siliceous-ferruginous deposits of pyrite-bearing regions*. Sverdlovsk, UrO AN SSSR, 45-52. (In Russ.)
- Zlotnik-Khotkevich A.G., Petrova M.A. (1979) Processes of synvolcanic transformation of basalts in Northern Mudzhary and their relationship with pyrite mineralization. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii*, **1**, 72-86. (In Russ.)