

**И. Ю. Мелекесцева¹, В. В. Масленников^{1, 2}, С. П. Масленникова¹,
Л. Данюшевский³, Р. Ларж³**

¹ – *Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс
telekestseva-irina@yandex.ru*

² – *Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе*

³ – *Центр CODES, Университет Тасмании, г. Хобарт, Австралия*

Влияние субмаринного гипергенеза на обогащение элементами-примесями ковеллина гидротермального поля Семенов-2 (13°31.13' с.ш., Срединно-Атлантический хребет)

Хорошо известно, что сульфиды древних колчеданных месторождений и современных гидротермальных сульфидных полей являются не только главными источниками цветных металлов, но также могут содержать повышенные количества попутно извлекаемых элементов-примесей (золото, серебро и т. д.) [Бортников и др., 2000]. В настоящей работе с помощью ЛА-ИСП-МС изучено распределение элементов-примесей в сульфидах гидротермального поля Семенов-2 в Центральной Атлантике и установлено обогащение элементами-примесями ковеллина, который замещает первичные сульфиды.

Гидротермальное поле Семенов-2 (13°31.13' с.ш., 44°59.03' з.д.) входит в одноименный рудный узел, который открыт в 30-м рейсе НИС «Профессор Логачев» и находится в Срединно-Атлантическом хребте между трансформными разломами 15°20' с.ш. и Марафон [Beltenev et al., 2007]. Поле ассоциирует с базальтами и расположено на склоне подводной горы на глубинах 2480–2750 м. В 2007 г. на станции драгирования 30Л287 в северо-западной части поля были подняты массивные медно-цинковые руды с большим количеством опала (35–40 %) и высокими содержаниями меди (11.37–19.33 мас. %), цинка (5.89–18.32 мас. %), золота (22–188 г/т) и серебра (127–1787 г/т) [Иванов и др., 2008]. Образцы руд характеризуются тонкозернистыми сростаниями сульфидов меди, железа и цинка с опалом [Мелекесцева и др., 2010]. Главные минералы в рудах – халькопирит, изокубанит, вюртцит и опал, второстепенные – сфалерит, марказит, пирит, ковеллин и ярроуит (?), редкие – галенит, пирротин, самородное золото, гессит (?), барит и арагонит. Ковеллин интенсивно замещает изокубанит-халькопиритовые и сфалеритовые зерна по трещинам и краям, часто сохраняя реликтовую решетчатую структуру изокубанита с халькопиритом. Мелкие зерна халькопирита, изокубанита и сфалерита полностью замещены ковеллином. По данным микрозондового анализа, ковеллин содержит примесь Fe (1.73–8.79 мас. %) и Zn (0.58 мас. %).

ЛА-ИСП-МС анализы сульфидов выполнены на твердотельном лазерном микроанализаторе New Wave 213-nm с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 4500 в Центре по изучению генезиса рудных месторождений (CODES) Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия) по методике, изложенной в работе [Maslennikov et al., 2009].

Ковеллин-А, который развивается по сульфидам цинка, и ковеллин-В, который замещает изокубанит и халькопирит, отличаются по содержанию элементов-примесей (табл.). Ковеллин-А обогащен большинством элементов-примесей относительно сульфидов цинка. Содержания Ga, Ni и In практически не изменяются, а содержания

Mn, Co и Cd ниже, чем в сфалерите. Ковеллин-В обогащен Cd, Sb, Pb и Bi, тогда как содержания остальных элементов либо понижены, либо не меняются. Ковеллин-А обогащен всеми элементами-примесями по сравнению с ковеллином-В. Ковеллин поля Семенов-2 содержит 23–227 г/т золота, что гораздо больше, чем в сульфидах цинка (0.00 г/т) и сульфидах меди и железа (0.06–0.22 г/т) (см. табл.). Ковеллин-А характеризуется повышенными содержаниями золота (138–227 г/т) по сравнению с ковеллином-В (23–112 г/т). Серебро также является одним из характерных элементов-примесей в ковеллине: он также содержит существенно больше серебра (1201–2664 г/т), чем сульфиды цинка (3–5 г/т) и сульфиды меди и железа (86–242 г/т).

Стабильные концентрации золота и серебра во всех ЛА-ИСП-МС анализах и отсутствие корреляции между элементами предполагает, что золото и серебро в ковеллине химически связаны. Положительные связи Zn–Cd, Sn–In, In–Mo и Sn–Mo отражают развитие ковеллина по сульфидам цинка. Положительная связь висмута и теллура в ковеллине указывает на присутствие ультрамикроскопических включений теллурида висмута [Maslennikov et al., 2009]. Это косвенно подтверждается находкой тетрадимита в халькопирите из образцов центрального участка поля Семенов-2, отобранных в 32-м рейсе НИС «Профессор Логачев» [Firstova et al., 2014].

В результате субмаринного окисления первичных сульфидов цинка и их замещения ковеллином-А их типичные элементы-примеси (Mn, Co, Ga и Cd) выносятся, при этом ковеллин-А обогащается As, Se, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Au, Tl, Pb и Bi. Обогащение ковеллина-А этими элементами произошло в результате растворения различных акцессорных минералов, приуроченных к сульфидам цинка, которые стали источником Au и Ag (самородное золото), Pb и Tl (галенит), Se (халькопирит и, возможно, Se-содержащий галенит и науманнит [Firstova et al., 2014]), Te и Bi (теллурид висмута), As (теннантит [Firstova et al., 2014], халькопирит), Sb (теннантит [Firstova et al., 2014]) и Mo (молибденит?). Важная роль морской воды в процессе обогащения ковеллина-А подчеркивается повышенными содержаниями U и V (типичных элементов морской воды [Butler, Nesbitt, 1999]) (см. табл.). Кроме того, статистический анализ минеральной ассоциации «сульфиды цинка–ковеллин-А» методом максимального корреляционного пути выявил несколько геохимических ассоциаций с тесной связью V, Cu, Au и большинства «гидротермальных» элементов. Обогащение элементами-примесями (Au, Ag, Se, In, As) продуктов субмаринного окисления колчеданных руд также характерно для месторождений Южного Урала [Ауирова et al., 2015].

При образовании ковеллина-В, который замещает изокубанит и халькопирит, происходит вынос Mn, Co, Ni, As и Mo. Ковеллин-В существенно обогащается только Au, Ag, Cd и Pb (см. табл.), что связано с растворением включений сфалерита (Cd), галенита (Pb), минералов золота и серебра (Au, Ag), которые были найдены в халькопирите [Мелекесцева и др., 2010; Firstova et al., 2014]. Степень смешения гидротермального флюида с морской водой при образовании ковеллина-В становится меньше. Об этом свидетельствуют практически одинаковые содержания U, Th, V и W в ковеллине-В и сульфидах Cu и Fe (см. табл.). Статистический анализ ассоциации «сульфиды Cu и Fe–ковеллин-В» показал, что золото и серебро связаны с «полиметаллической» ассоциацией, ванадий коррелирует только с вольфрамом, а уран характеризуется более низкими значениями коэффициентов корреляций с «гидротермальными» элементами.

Содержание главных элементов и элементов-примесей

	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Cu	Fe	Ga	As	Se	Mo
Изокубанит (n 5)													
Медиана	0.74	0.05	0.65	29	176	0.30	7801	160096	400000	1.39	0.53	122	0.02
Среднее	0.84	1.00	0.83	27	249	2.81	9353	171646	383691	2.34	39	147	66
Мин	0.06	0.00	0.05	3.32	140	0.22	7135	153037	305000	0.60	0.00	99	0.00
Макс	1.51	4.27	2.19	43	474	13	13700	220000	475319	4.94	194	228	330
Халькопирит (n 5)													
Медиана	1.25	0.48	0.23	3.20	312	7.13	10532	328111	315000	2.18	439	259	55
Среднее	1.09	0.37	0.32	2.90	340	13	14286	316408	317050	2.73	408	288	42
Мин	0.64	0.20	0.06	2.39	208	0.38	7636	280000	270000	1.20	375	166	32
Макс	1.68	1.66	0.66	13	370	16	25896	346428	358841	4.51	2873	331	4497
Сульфиды цинка (n 6)													
Медиана	0.43	0.06	0.39	169	96	0.04	575000	258	87250	29	0.51	144	0.03
Среднее	0.67	0.13	1.29	205	84	0.21	573333	1703	88372	26	424	129	0.56
Мин	0.25	0.00	0.10	94	0.49	0.00	540000	103	45493	2.16	0.04	17	0.01
Макс	1.97	0.52	6.25	339	158	0.96	610000	6528	126186	57	1859	270	2.76
Ковеллин-А (n 8)													
Медиана	1.98	5.06	1.98	125	16	1.69	182192	475000	7305	19	397	679	59
Среднее	2.31	5.33	2.72	120	21	2.61	161992	488200	10940	22	421	1024	64
Мин	0.27	2.19	0.26	42	7.27	0.20	50435	350600	2810	4.55	213	359	35
Макс	8.20	8.27	9.57	193	44	8.10	283620	600000	31960	53	659	1881	100
Ковеллин-В (n 3)													
Медиана	1.18	4.27	0.05	3	474	12	50453	590000	19186	1.28	194	122	330
Среднее	1.47	1.02	1.52	7.96	8.57	1.20	48414	603200	16605	0.86	83	222	3.06
Мин	0.70	0.82	0.62	5.26	0.96	0.11	25472	584600	2606	0.14	68	175	2.06
Макс	2.75	1.15	2.71	11	20	2.79	69317	635000	28023	1.77	90	254	4.58

Примечание. Сульфиды цинка – сфалерит + вюрцит.

Таким образом, благодаря окислению гидротермального флюида морской водой и растворению главных сульфидов и аксессуарных минералов, вторичный ковеллин гидротермального поля Семенов-2 обогащается элементами-примесями, в том числе золотом и серебром.

Авторы благодарны В. Н. Иванову и В. Е. Бельтеневу (ФГУП ПМГРЭ, г. Санкт-Петербург–Ломоносов) за возможность участия в 30-м рейсе НИС «Профессор Логачев» и отбор образцов для исследований, а также коллегам из лаборатории минералогии рудогенеза ИМин УрО РАН (г. Миасс) за обсуждение результатов исследований. Работа выполнена в рамках государственной бюджетной темы ИМин УрО РАН «Минералогия и геохимия рудных и рудоносных фаций как отражение геологической истории палеогидротермальных систем».

Т а б л и ц а

в сульфидах поля Семенов-2, г/т

Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ba	W	Au	Tl	Pb	Bi	Th	U
Изокубанит (n 5)													
112	45	1.01	11	0.04	28	0.01	0.03	0.06	0.00	0.04	0.02	0.001	0.003
136	55	1.03	20	3.09	33	0.18	0.08	0.05	0.10	0.95	0.08	0.010	0.018
86	40	0.23	9.17	0.03	5.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.001	0.001
196	86	1.94	36	15	82	0.79	0.30	0.09	0.48	4.52	0.31	0.034	0.044
Халькопирит (n 5)													
199	67	1.28	19	17	39	0.15	0.06	0.11	7.09	3.14	0.06	0.003	0.03
223	55	1.67	21	25	42	0.13	0.08	0.15	14	3.96	0.06	0.003	0.08
124	30	1.19	15	7.02	24	0.02	0.01	0.06	1.64	1.58	0.01	0.001	0.01
2431	89	2.60	24	354	63	0.23	0.13	0.22	24	4.73	0.14	0.005	0.13
Сульфиды цинка (n 6)													
4.68	1560	0.08	16	1.78	2.88	0.01	0.005	0.00	0.01	0.37	0.04	0.003	0.001
78	2171	0.41	46	214	8.51	0.02	0.059	2.94	0.06	1678	0.40	0.003	0.003
3.64	164	0.01	0.42	0.00	0.13	0.00	0.001	0.00	0.00	0.04	0.00	0.001	0.001
317	4885	1.39	168	838	23	0.07	0.258	9.23	0.18	6145	1.69	0.005	0.008
Ковелин-А (n 8)													
1928	1160	1.88	408	498	88	0.45	1.01	164	25	904	140	0.022	0.50
1969	1148	1.94	44	579	97	0.78	1.07	173	24	896	152	0.021	0.62
1362	423	1.38	293	380	42	0.12	0.64	138	14	456	94	0.004	0.18
2665	2030	2.75	696	1182	156	2.22	1.85	227	32	1616	266	0.046	1.66
Ковелин-В (n 3)													
182	43	0.84	11	15	16	0.04	0.79	0.09	0.48	4.52	0.31	0.001	0.044
1616	196	0.71	21	81	8	0.11	0.09	72	6.69	101	1.53	0.011	0.07
1201	160	0.05	8.71	7.54	14	0.00	0.01	23	3.20	40	0.53	0.006	0.02
1948	219	1.15	29	135	78	0.28	0.20	113	9.61	143	3.11	0.014	0.14

Литература

Бортников Н. С., Кабри Л., Викентьев И. В., Мак-Мэйхон Г., Богданов Ю. А. Невидимое золото в сульфидах из современных подводных гидротермальных построек // Доклады академии наук. 2000. Т. 372. № 6. С. 804–807.

Иванов В. Н., Бельтнев В. Е., Степанова Т. В., Лазарева Л. И., Самоваров М. Л. Сульфидные руды нового рудного узла 13°31' с.ш. САХ // Металлогения древних и современных океанов–2008. Рудоносные комплексы и рудные фации. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 19–22.

Мелекесцева И. Ю., Котляров В. А., Хворов П. В., Иванов В. Н., Бельтнев В. Е., Добрецова И. Г. Благороднометалльная минерализация нового гидротермального сульфидного поля Семенов-2 (13°31' с.ш.), Срединно-Атлантический хребет // Записки РМО. 2010. № 2. С. 59–73.

Ayupova N. R., Maslennikov V. V., Maslennikova S. P., Blinov I. A., Danyushevsky L. V., Large R. R. Rare mineral and trace element assemblages in submarine supergene zone at the Devonian Molodezhnoye VMS deposit, the Urals, Russia // Mineral Resources in a Sustainable World. Proceeding of the 13th SGA Biennial Meeting. Nancy, France, 2015. Vol. 3. P. 2051–2054.

Beltenev V., Ivanov V., Rozhdestvenskaya I., Cherkashov G., Stepanova T., Shilov V., Pertsev A., Davydov M., Egorov I., Melekestseva I., Narkevsky E., Ignatov V. A new hydrothermal field at 13°31' N on the Mid-Atlantic Ridge // *InterRidge News*. 2007. Vol. 16. P. 9–10.

Butler I. B., Nesbitt R. W. Trace element distribution in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: Insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Earth and Planetary Science Letters*. 1999. Vol. 167. P. 335–345.

Firstova A., Cherkashev G., Stepanova T., Babaeva S. Rare elements in seafloor massive sulfides of the Semyenov hydrothermal cluster, Mid-Atlantic Ridge // *UMI–2014. Harvesting Seabed Mineral Resources in Harmony with Nature*. Lisbon, 2014. P. 131–139.

Maslennikov V. V., Maslennikova S. P., Large R. R., Danyushevsky L. V. Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) // *Economic Geology*. 2009. Vol. 104. P. 1111–1141.

И. А. Сергеева

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург
soki123@list.ru*

**Арсенидная и сульфидная минерализация месторождения
Шлема-Альбероде (Рудные горы, Германия)
(научные руководители В. Г. Кривовичев, Е. Н. Перова)**

В настоящей работе представлены результаты минералогического исследования рудных минералов – сульфидов и арсенидов месторождения Шлема-Альбероде из коллекции Томаса Шлотхауэра (Фрайбергская горная академия, г. Фрайберг, Германия) и В. Г. Кривовичева (СПбГУ, г. Санкт-Петербург). Месторождение Шлема-Альбероде находится в Рудных горах (герцинская складчатость) и является крупнейшим гидротермальным месторождением урана. Рудная минерализация приурочена к жилам пятиэлементной формации, которые образуют штокверк в экзоконтакте гранитного купола [Величкин, Власов, 2011]. Продуктивной толщей являются амфиболиты и сланцы верхнего ордовика.

Интенсивное изучение и разведка этого месторождения начались после Великой Отечественной войны Советско-Германским Акционерным обществом «Висмут», и многие данные по минералогии и геологии объекта были засекречены, а внимание геологов, в основном, уделялось урановой минерализации. Сейчас месторождение находится в законсервированном состоянии. Штольни и шахты забетонированы, но отвалы остались разбросанными на территории в несколько десятков квадратных километров. В связи с этим, весьма актуальным стало изучение вещественного состава фрагментов гидротермальных жил, которые слагают основную массу рудных отвалов. Результаты настоящей работы имеют не только научный, но и экологический интерес, что связано с очень широким распространением минералов мышьяка и селена. Отсюда и вытекает главная цель работы – изучение минерального состава руд отвалов месторождения Шлема-Альбероде.

Минералы диагностировались в отраженном свете, с использованием рентгенодифракционных методов – порошкового анализа, анализа в точке, и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа. В результате установлено 30 мине-