

Влияние морской воды на перераспределение элементов-примесей в сульфидах гидротермального поля Ашадзе-2 (12°59' с.ш., Срединно-Атлантический хребет): геохимические и термодинамические данные

В зависимости от условий образования сульфиды характеризуются разными элементами-примесями (ЭП), а их содержания и формы нахождения могут меняться во время замещения одного сульфида другим. В настоящей работе изучены ЭП в изокубаните и пирите, а также ковеллине, который развивается по ним, из медных руд гидротермального поля Ашадзе-2 (Срединно-Атлантический хребет), и показано влияние нагретой морской воды на перераспределение ЭП.

Гидротермальное поле Ашадзе-2 (12°59' с.ш., 44°91' з.д.) является частью гидротермального кластера Ашадзе, который состоит из четырех полей, расположенных между зонами разломов 15°20' с.ш. и Марафон. Поле Ашадзе-1 было открыто в 2003 г. Полярной морской геологоразведочной экспедицией (ПМГРЭ, г. Санкт-Петербург) [Beltenev et al., 2003; Бельтенеv и др., 2004]. Активное поле Ашадзе-2 расположено в 4.3 км к западу от поля Ашадзе-1 на западной стенке рифтовой долины на глубине 3100–3350 м и ассоциирует с ультраосновными породами и габброидами [Beltenev et al., 2003; Бельтенеv и др., 2004; неопубликованный отчет ПМГРЭ, 2007; Черкашев и др., 2013]. В пределах поля обнаружено пять рудных тел [неопубликованный отчет ПМГРЭ, 2007]. Рудные тела III и IV в южной части поля, в основном, сложены пиритом и марказитом, тогда как в центре и на севере рудные тела I, II и V содержат значительные количества сульфидов Cu и Zn. Образцы руд поля Ашадзе-2 отобраны в 2007 г. во время 30-го рейса НИС «Профессор Логачев» с помощью ТВ-грейфера на станциях 30Л233 и 30Л240.

Образцы медных руд ст. 233-3 характеризуются кавернозно-пористой структурой и содержат переменное количество ковеллина (~50–70 об. %), изокубанита и пирита (~50–30 об. %). В качестве редких минералов отмечаются халькопирит, марказит, атакамит, самородное золото, серпентин и кварц. Образец медной руды ст. 240, вероятно, представляет фрагмент трубы курильщика, поскольку имеет зональную структуру со внутренней халькопиритовой зоной, промежуточной массивной и внешней пористой борнитовой зонами. Основные минералы – халькопирит (~40 %) и борнит (~30 %); второстепенные – сфалерит (~20 %) и пирит (~10 %); редкие – галенит, клаусталит и самородное золото.

Содержания ЭП в сульфидах проанализированы на твердотельном лазерном микроанализаторе New Wave 213-nm с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 4500 в Центре по изучению генезиса рудных месторождений Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия) по методике [Maslennikov et al., 2009]. Для удобства описания содержания ЭП условно разделены на высокие (>1000 г/т), повышенные (100–1000 г/т), умеренные (10–100 г/т) и низкие (<10 г/т).

Пирит характеризуется высокими содержаниями Cu, повышенными – Mn и умеренными – V, Co, Zn, As и Mo (табл.). Ковеллин, который замещает пирит (далее ковеллин-А), содержит высокие концентрации Fe и умеренные – V, Zn, Se, Ag и Pb (табл.). Изокубанит характеризуется высокими содержаниями Co и Zn, повышенными – Se и умеренными – Ag, Sn и Te. Ковеллин, который развивается по изокубаниту (далее ковеллин-Б), характеризуется высокими содержаниями Fe, повышенными – Se и умеренными – Co, Zn, As, Ag, Sn и Te (табл.). По

**Содержания химических элементов в первичных и вторичных сульфидах
гидротермального поля Ашадзе-2 (г/т)**

Минерал	Сод-ния	V ⁵¹	Mn ⁵⁵	Fe ⁵⁷	Co ⁵⁹	Ni ⁶⁰	Zn ⁶⁶	Ga ⁶⁹	As ⁷⁵	Se ⁷⁷	Sr ⁸⁸	Mo ⁹⁵
Пирит	мин	6.40	45.34	445000	3.08	0.09	14.15	0.03	13.34	1.86	0.21	26.90
	макс	25.43	9402	465000	207.03	7.38	37.08	0.21	49.35	7.85	2.28	256.59
	мед	11.23	139.37	460000	36.69	1.23	29.67	0.07	28.27	3.51	0.52	36.48
Ковеллин-А	мин	23.70	7.24	4121	2.42	0.55	29.24	4.17	2.19	69.68	5.47	4.07
	макс	47.83	13.24	33984	6.20	2.05	49.77	82.13	34.24	169.89	10.64	433.18
	мед	27.18	9.78	4607	3.04	1.03	38.43	4.71	5.50	82.60	6.21	5.07
Изокубанит	мин	0.02	4.06	354077	3981	0.40	1154	0.71	0.76	94.20	0.09	0.02
	макс	0.13	13.17	405460	5100	0.71	2062	33.68	5.17	4392	0.61	0.16
	мед	0.10	4.93	394309	4797	0.54	1594	2.29	3.27	244.75	0.22	0.10
Ковеллин-Б	мин	0.01	1.32	2482	32.49	0.16	20.33	2.71	20.39	159.13	3.57	0.45
	макс	0.13	25.53	12897	233.60	0.84	70.93	5.33	78.16	464.16	14.85	53.30
	мед	0.08	9.98	4585	84.80	0.32	30.75	3.75	41.84	327.39	7.84	2.77
Минерал	Сод-ния	Ag ¹⁰⁷	Cd ¹¹¹	In ¹¹⁵	Sn ¹¹⁷	Sb ¹²¹	Te ¹²⁵	Au ¹⁹⁷	Tl ²⁰⁵	Pb ²⁰⁸	Bi ²⁰⁹	U ²³⁸
Пирит	мин	0.03	0.01	0.03	0.22	0.00	0.01	0.001	0.06	0.49	0.000	0.01
	макс	2.72	0.42	2.28	1.25	0.27	0.56	1.70	6.28	29.35	0.020	0.44
	мед	0.15	0.10	0.10	0.37	0.13	0.16	0.06	0.49	0.95	0.006	0.11
Ковеллин-А	мин	13.00	0.42	7.26	6.55	1.20	2.32	4.82	1.64	14.40	0.81	0.38
	макс	16.29	0.89	8.33	8.34	1.55	5.14	7.32	1.89	15.56	1.21	0.70
	мед	13.64	0.84	7.73	6.79	1.22	4.86	6.55	1.88	15.22	1.09	0.42
Изокубанит	мин	11.49	5.98	0.43	27.76	0.01	1.96	0.70	0.002	0.04	1.12	0.000
	макс	25.19	11.23	19.13	89.95	0.07	376.65	1.44	0.06	0.80	3.55	0.005
	мед	14.67	6.55	0.55	35.97	0.06	10.30	0.97	0.00	0.19	1.75	0.003
Ковеллин-Б	мин	100.27	0.06	0.12	25.02	0.45	8.21	2.25	0.23	0.94	0.84	0.009
	макс	116.32	0.30	0.42	77.05	1.15	14.99	5.95	0.50	3.58	3.16	0.080
	мед	107.37	0.10	0.35	65.76	0.83	10.17	4.32	0.39	2.90	1.92	0.030

Примечание. Мин, макс и мед – минимальные, максимальные и медианные значения, соответственно.

сравнению с пиритом ковеллин-А обогащен V, Cr, Zn, Ga, Se, Sr, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, W, Au, Tl, Pb, Bi и U (рис. а). Ковеллин-Б обогащен Mn, Ga, As, Se, Sr, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, W, Au, Tl, Pb, Bi и U по сравнению с изокубанитом (рис. б).

Ранее было показано, что ковеллин гидротермального поля Семенов-2 (13°30', СХ) обогащен большинством ЭП по сравнению с первичными сульфидами [Мелекесцева и др., 2017]. На поле Семенов-2 ковеллин замещает сульфиды Zn и Cu-Fe. Оба типа ковеллина обогащены ЭП, которые присутствуют в первичных минералах в форме минеральных включений, и обеднены ЭП, изоморфными для первичных минералов. Ковеллин гидротермального поля Ашадзе-2 ведет себя аналогичным образом. Оба типа ковеллина обогащены большинством ЭП по сравнению с первичными сульфидами. Обогащение U, V, Mo, W и, частично, As указывает на непосредственное участие морской воды в его образовании [Butler, Nesbitt, 1999; Maslennikov et al., 2009]. Оба типа ковеллина обеднены Co, который замещает Fe в первичных сульфидах. Ковеллин-А также обеднен As, который является изоморфным для пирита. Другие ЭП в пирите, скорее всего, находятся в виде включений других сульфидов (сфалерита, халькопирита, галенита), самородного золота, барита или силикатов, которые могут растворяться нагретой морской водой во время процессов замещения и образования ковеллина.

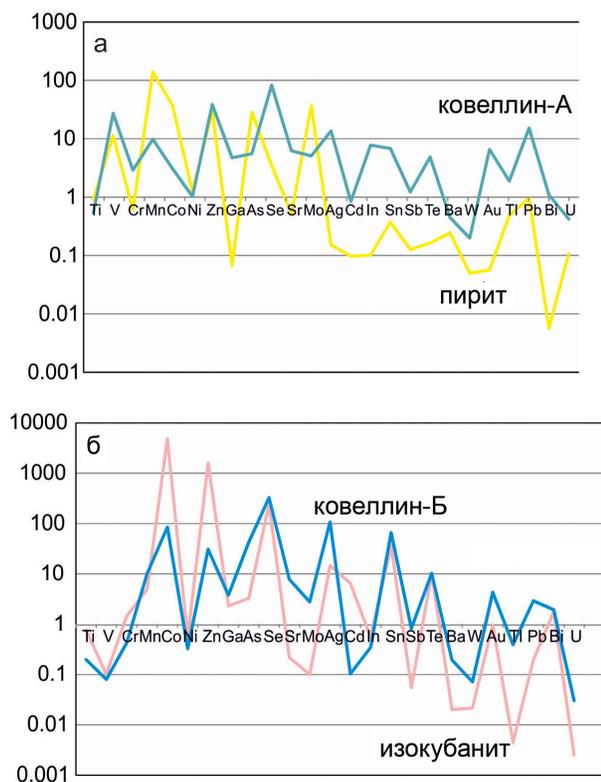


Рис. Соотношение элементов-примесей в парах пирит–ковеллин-А (а) и изокубанит–ковеллин-Б (б).

В ковеллине-Б некоторые ЭП, изоморфные для изокубанита, ведут себя двояко: содержания Co, Zn, Ga, Cd, In и Te повышены, а Se, Ag и Sn – понижены. Обогащение ковеллина-Б последними тремя ЭП, вероятно, связано с их двойственной природой: изоморфным вхождением в структуру и присутствием во включениях, например, клаусталита, самородного золота или станнина. Последний, например, является типичным минералом ультраосновных гидротермальных полей САХ [Evrard et al., 2015].

Поскольку по результатам ЛА-ИСП-МС установлено, что ковеллин обогащен многими ЭП, включая Au и Pb, процесс его образования под влиянием морской воды был смоделирован с помощью термодинамического моделирования методом минимизации энергии Гиббса с использованием модели проточного реактора в программе Selektor [Karpov et al., 1997]. В моделировании использованы состав морской воды и матрица зависимых компонентов и термодинамических параметров, опубликованные в [Melekestseva et al., 2017]. Данные термодинамического моделирования показывают, что минеральные ассоциации, которые образуются в результате взаимодействия морской воды и сульфидных руд и дальнейшего кондуктивного охлаждения раствора, в основном, зависят от температуры, наличия открытой пористости и отношения морская вода/руда. В случае низких соотношений морская вода/руда и локального равновесия аксессуарные и редкие минералы (например, самородное золото и галенит) растворяются и не образуются снова, что косвенно указывает на вхождение ЭП во вновь образованные минералы (ковеллин).

Литература

Бельтенева В.Е., Неццеров А.В., Иванов В.Н., Шилов В., Рождественская И.И., Шагин А., Степанова Т.В., Андреева И.А., Семенов Ю.П., Сергеев М.В., Черкашев Г.А., Батуев В.Н., Самоваров М.Л., Кротов А.Г., Марков В.Ф. Новое гидротермальное поле в осевой зоне Срединно-Атлантического хребта // Доклады Академии наук. 2004. Т. 397. С. 690–693.

Мелекесцева И.Ю., Масленников В.В., Масленникова С.П., Данюшевский Л.В., Ларж Р. Ковеллин гидротермального поля Семенов-2 (13°31.13' с.ш., Срединно-Атлантический хребет): обогащение элементами-примесями по данным ЛА-ИСП-МС анализа // Доклады Академии наук. 2017. Т. 473. № 1. С. 71–75.

Черкашев Г.А., Иванов В.Н., Бельтенева В.Е., Лазарева Л.И., Рождественская И.И., Самоваров М.Л., Порошина И.М., Сергеев М.В., Степанова Т.В., Добрецова И.Г., Кузнецов В.А. Сульфидные руды северной приэкваториальной части Срединно-Атлантического хребта // Океанология. 2013. Т. 53. № 5. С. 680–693.

Beltenev V., Nescheretov A., Shilov V., Ivanov V., Shagin A., Stepanova T., Cherkashev G., Batuev B., Samovarov M., Rozhdestvenskaya I., Andreeva I., Fedorov I., Davydov M., Romanova L., Rumyantsev A., Zaharov V., Luneva N., Artem'eva O. New discoveries at 12°58' N and 44°52' W, MAR: initial results from the Professor Logatchev-22 cruise // InterRidge News. 2003. Vol. 12(1). P. 13–14.

Butler I.B., Nesbitt R.V. 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 Planetary and Science Letters. 1999. Vol. 167. P. 335–345.

Evrard C., Fouquet Y., Moëlo Y., Rinnert E., Etoubleau J., Langlade J.A. Tin concentration in hydrothermal sulphides related to ultramafic rocks along the Mid-Atlantic Ridge: a mineralogical study // European Journal of Mineralogy. 2015. Vol. 27(5). P. 627–638.

Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibrium, and numerical algorithms // American Journal of Sciences. 1997. Vol. 297. P. 767–806.

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-ICP-MS) // Economic Geology. 2009. Vol. 104. P. 1111–1141.

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. Gold- and silver-rich massive sulfides from the Semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13' N, Mid-Atlantic Ridge: A case of magmatic contribution? // Economic Geology. 2017. Vol. 112. P. 741–773.

Е.А. Рожкова, К.А. Новоселов, П.В. Хворов, Ю.А. Рыжкова
Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Институт минералогии, г. Миасс
elenarjokova2495@gmail.com

Околорудные метасоматиты полиметаллического рудопроявления Биксизак (Южный Урал)

Нетипичное для Южного Урала полиметаллическое рудопроявление Биксизак [Грабеев, Широбокова, 1991] находится в пределах Биргильдинско-Томинского узла, который рассматривается как пример порфирово-эпитермальной последовательности [Plotinskaya et al., 2014]. В таких системах присутствуют полиметаллические проявления, которые связаны со скарнами, а также месторождения замещения [Sillitoe, 2010]. Предшественниками был де-