

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. № 4. P. 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. Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (13°30.87' N, Mid-Atlantic Ridge): Evidence for phase separation and magmatic input // *Marine Geology*. 2014. Vol. 349. P. 37–54.

Meng X., Li X., Lei J., Li Z. Trace element and sulfur isotope composition for pyrite across the mineralization zone of a sulfide chimney from the East Pacific Rise (1–2° S) // *Ore Geology Reviews*. 2019. Vol. 116. P. 1–15.

Wang Y., Han X., Petersen S., Frische M., Qiu Z., Li H., Wu Z., Cui R. Mineralogy and trace element geochemistry of sulfide minerals from the Wocan Hydrothermal Field on the slow-spreading Carlsberg Ridge, Indian Ocean // *Ore Geology Reviews*. 2017. Vol. 84. P. 1–19.

Wohlgemuth-Ueberwasser C.C., Viljonen F., Petersen S., Vorster C. Distribution and solubility limits of trace elements in hydrothermal black smoker sulfides: an in-situ LA-ICP-MS study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. Vol. 159. P. 16–41.

Yuan B., Hongjun Y., Yang Y., Zhao Y., Yang J., Xu Y., Lin Z., Tang X. Zone refinement related to the mineralization process as evidenced by mineralogy and element geochemistry in a chimney fragment from the Southwest Indian Ridge at 49.6° E // *Chemical Geology*. 2018. Vol. 482. P. 46–60.

**И.Ю. Мелекестцева¹, В.В. Масленников¹, Н.Р. Аюпова¹, Е.В. Белогуб¹,
С.П. Масленникова¹, В.Е. Бельтенева²**

¹ – Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии
и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, г. Миасс
telekestseva-irina@yandex.ru

² – ВНИИОкеангеология, г. Санкт-Петербург

Перераспределение элементов-примесей при окислении сфалерита Ириновского гидротермального поля (13°20' с.ш., Срединно-Атлантический хребет)

Сульфидные залежи на морском дне постоянно окисляются и замещаются оксигидроксидами Fe. В настоящей работе оценено перераспределение элементов-примесей при окислении сфалерита Ириновского гидротермального сульфидного поля, Срединно-Атлантический хребет (САХ).

Неактивное Ириновское гидротермальное поле (13°20' с.ш., 44°56' в.д., САХ) открыто в 34-м рейсе НИС «Профессор Логачев» в 2011 г. [Бельтенева и др., 2012]. Поле размером 350×380 м находится на глубине 2700–2850 м в привершинной части юго-восточного склона подводной горы 13°20' с.ш. Поле состоит из двух рудных тел высотой 3–5 м. В районе поля были драгированы гидротермально-измененные основные и ультраосновные породы. Рудные тела представлены сульфидными постройками с трубами курильщиков, окруженными сульфидными развалами. Рудный материал представлен пирит-сфалерит-халькопиритовыми, халькопирит-пирит-сфалеритовыми, халькопиритовыми и сфалеритовыми трубами курильщиков, массивными марказит-

пиритовыми и пирит-халькопиритовыми рудами, полосчатыми и обломочными халькопирит-пиритовыми рудами и породами с прожилково-вкрапленной минерализацией.

Нами изучен фрагмент пористой сфалеритовой трубы. Содержания элементов-примесей (ЭП) в сфалерите и оксигидроксидах Fe 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]. Фазовый состав оксигидроксилов Fe определен по рентгенограммам, полученным на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Cu-K α излучение с графитовым монохроматором, ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН).

На станции опробования телеграффером 34Л241 (13°19.957' с.ш., 44°54.679' в.д., глубина 2791 м) был поднят крупный (~100 кг) конусовидный фрагмент сульфидной постройки (далее – постройки) высотой до 75 см и размером основания 65×25 см. Постройка сложена массивными пирит-сфалерит-халькопиритовыми рудами в основании и халькопирит-пирит-сфалеритовыми – в трубах. Главные минералы руд – халькопирит, сфалерит и опал; второстепенные – марказит, пирит, вюртцит, вторичные сульфиды меди, оксигидроксиды Fe и Mn; редкие – ангидрит (?), барит.

Изученная сфалеритовая труба диаметром около 6 см находилась в нижней краевой части постройки. Второстепенные минералы трубы представлены халькопиритом, оксигидроксидами Fe, пиритом и опалом. Сфалерит образует кристаллические агрегаты с размером отдельных кристаллов до 0.01 мм, которые обрастают мелкокристаллические пирит-халькопиритовые и пиритовые сростки. Интерстиции между сульфидами заполнены опалом. Оксигидроксиды Fe замещают сульфиды на поверхности трубы и образуют прожилки вдоль границ кристаллов. Рентгенографически установлено, что оксигидроксидные корки представлены Т-опалом, гетитом и слоистыми силикатами (смектитами) низкой степени кристалличности, баритом и рентгеноаморфным веществом; также присутствует гипс.

Главными ЭП сфалерита являются Fe (до 17.1 мас. %) и Cu (до 1.7 мас. %). Сфалерит характеризуется высокими (условно >1000 г/т, здесь и далее приведены разброс и медианные содержания) содержаниями Cd (1029–6067, 3790), повышенными (>100 г/т) – Mn (93–180, 143), Co (82–780, 585), As (16–714, 126), Ag (37–754, 100), Sn (0.17–313, 257), Sb (154–888, 528) и Pb (30–1698, 68), умеренными (>10 г/т) – Se (3.66–45, 36) и Ga (0.68–88, 67) и низкими (<10 г/т) – Ni (0.02–0.27, 0.08), Sr (0.01–1.63, 0.04), Mo (0.03–3.09, 0.06), In (0.00–1.51, 1.26), Te (0.08–0.15, 0.09), W (0.00–1.44, 0.01), Tl (0.00–0.34, 0.002), Bi (0.01–0.06, 0.01) и U (0.00–3.47, 0.003).

Оксигидроксиды Fe, которые замещают сфалерит, содержат Zn (до 5.9 мас. %) и Cu (до 0.7 мас. %). В них установлены высокие содержания As (467–7142, 2047) и Pb (1193–17177, 3946), повышенные – Ag (1.47–3425, 737), Mo (36.29–496, 228), Sb (35–1620, 628), Mn (4.28–164408, 89) и V (5.09–3378, 219), умеренные – W (1.97–104, 12), Au (0.65–604, 34), Ga (1.33–318, 56), Sr (5.09–2572, 37) и U (8.96–45, 21) и низкие – Ni (0.33–716, 0.93), In (0.05–9.39, 0.97), Te (0.01–43, 0.11), Tl (0.12–36, 0.64) и Bi (0.00–0.84, 0.03).

Оксигидроксиды Fe на один-два порядка обогащены большинством ЭП по отношению к сфалериту. Высокие содержания «водородных» [Butler, Nesbitt, 1999; Maslennikov et al., 2009] V, Mo, W, Sr и U в оксигидроксидах Fe напрямую связаны с их образованием в результате субмаринного окисления сфалерита. Источником повышенных содержаний As, Ag, Sb, Au, Tl и Pb в оксигидроксидах Fe наиболее вероятно являются ультрамикроскопические включения аксессуарных минералов в сфалерите:

самородного золота (Au, Ag), галенита (Pb, Tl) и блеклой руды (As, Sb, Ag). Оксигидроксиды Fe, развивающиеся по сфалериту, обеднены Mn, Co, Ga, Cd, In и Sn – типичными элементами-примесями сфалерита, изоморфно входящими в его структуру.

На основании корреляционного анализа данных ЛА ИСП МС методом максимального корреляционного пути [Maslennikov et al., 2009] установлены ассоциации ЭП в минералах. Для сфалерита характерны следующие ассоциации. Ассоциация $(\text{Sr}^{1.00}\text{U}^{0.99}\text{V}^{0.89}\text{Mo})^{0.79}\text{W}^{0.91}(\text{Ag}^{0.99}\text{Tl}^{0.99}\text{Au}^{0.98}\text{Pb}^{0.95}\text{As})$ состоит из группы «водородных элементов» (Sr, U, V, Mo + W) и группы, которая отражает присутствие в сфалерите нановключений золото-галенит-сульфосольного парагенезиса (Ag, Tl, Au, Pb, As). Ассоциация $(\text{In}^{0.99}\text{Sn}^{0.98}\text{Se}^{0.98}\text{Ga}^{0.95}\text{Co}^{0.94}\text{Cd})$ включает элементы, изоморфно входящие в структуру сфалерита. Ассоциация $(\text{Sb}^{0.96}\text{Cu}^{0.88}\text{Te})$ отражает микровключения халькопирита в сфалерите и ассоциация $(\text{Fe}^{0.86}\text{Mn})$ также характеризует изоморфные Fe и Mn в сфалерите. Никель и Bi не попали ни в одну ассоциацию элементов по причине крайне низких содержаний ($\ll 1$ г/т).

Оксигидроксиды Fe характеризуются другими ассоциациями ЭП. Ассоциация $(\text{Mn}^{1.00}\text{Ni}^{1.00}\text{Te}^{1.00}\text{Tl}^{0.99}\text{Sr}^{0.91}\text{V})$ представлена элементами, связанными с включениями ассоциирующих гидроксидов Mn, которые могут содержать разнообразные элементы-примеси (Ni, Te) [Hein, Koschinsky, 2014], Sr-содержащего барита и V- и Tl-содержащих слоистых силикатов. Ассоциация $(\text{Cu}^{0.99}\text{Ag}^{0.89}\text{Se})^{0.76}(\text{Sn}^{0.95}\text{In}^{0.75}\text{Au})$ отражает возможное присутствие новообразованных минералов в оксигидроксидах Fe. Связь Cu, Ag и Se указывает на возможный парагенезис ковеллина и науманнита. Ассоциация Sn, In и Au может отражать присутствие ультрамикроскопических включений минералов Sn, In и самородного золота.

Ассоциации $(\text{Co}^{0.98}\text{Bi})$, $(\text{Sb}^{0.82}\text{Ga})$ и $(\text{Cd}^{0.69}\text{W})$ показывают, что типичные ЭП сфалерита (Co, Sb, Ga, Cd) в оксигидроксидах Fe обособлены от Zn. Эти элементы могут присутствовать в виде структурной примеси в кристаллическом гетите или сорбированных комплексов в оксигидроксидах Fe [Musić, Wolf, 1979; Kumar et al., 1990; He et al., 2015]. В нашем случае, сильные связи между парами этих элементов указывают на изоморфное замещение Fe и, вероятно, сходный механизм замещения. Возможность вхождения Sb в структуру гетита показана для продуктов окисления нескольких Sb месторождений Словакии [Lalinská-Voleková et al., 2012]. Изоморфное вхождение Ga предполагается на основе изоструктурности гетита $\text{FeO}(\text{OH})$ и цумгаллита $\text{GaO}(\text{OH})$ и химического состава натурального цумгаллита, содержащего ~4 мас. % Fe_2O_3 [Schlüter et al., 2003]. Вольфрам, Cd и Co также встраиваются в структуру гетита и гематита без образования собственных минералов [Kumar et al., 1990; Kreissl et al., 2016; Dai et al., 2017]. Учитывая сильную связь Co с Bi, можно предположить структурную позицию последнего в гетите. В это же время, Zn, As, Mo, Pb и U не имеют связей с другими элементами по причине их сорбированного состояния в оксигидроксидах Fe.

Таким образом, особенности химического состава оксигидроксилов Fe Ириновского гидротермального сульфидного поля (Срединно-Атлантический хребет) указывают на перераспределение ЭП между первичными сульфидами и продуктами их окисления при низких температурах субмаринного гипергенеза. При замещении сфалерита оксигидроксиды Fe обогащаются ЭП, заимствованными из морской воды и ультрамикроскопических включений аксессуарных минералов, и обедняются ЭП, изоморфно замещающими Zn в сфалерите. ЭП, изоморфно замещающие Zn в сфалерите, в гетите могут образовывать включения собственных минералов (Se, Sn, In) или изоморфно входить в его структуру (Ga, Cd, Co).

Авторы благодарны сотрудникам ФГУП «Полярная морская геологоразведочная экспедиция» (г. Санкт-Петербург–Ломоносов) за возможность участия в 34-м рейсе НИС «Профессор Лозачев» и отбор образцов для исследований, а также Р. Ларджу и Л. Даниушевскому (Университет Тасмании, г. Хобарт) – за возможность проведения ЛА ИСП МС анализов.

Литература

Бельтнев В.Б., Иванов В.Н., Сергеев М.Б., Рождественская И.И., Самоваров М.Л. Результаты поисковых работ на полиметаллические сульфиды в Атлантике в 2011 г. в свете подачи российской заявки в МОМД // Разведка и охрана недр. 2012. № 8. С. 50–55.

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.

Dai C., Lin M., Hu Y. Heterogeneous Ni- and Cd-bearing ferrihydrite precipitation and recrystallization on quartz under acidic pH condition // ACS Earth Space Chemistry. 2017. Vol. 110. P. 621–628.

He Z., Liu R., Liu H., Qu J. Adsorption of Sb(III) and Sb(V) on freshly prepared ferric hydroxide (FeOxHy) // Environmental Engineering Science. 2015. Vol. 32 (2). P. 95–102.

Hein J., Koschinsky A. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules // In: Treatise on Geochemistry, 2nd edition. Elsevier, 2014. P. 273–290.

Kreissl S., Bolanz R., Göttlicher J., Steininger R., Tarassov M., Markl G. Structural incorporation of W⁶⁺ into hematite and goethite: A combined study of natural and synthetic iron oxides developed from precursor ferrihydrite and the preservation of ancient fluid compositions in hematite // American Mineralogist. 2016. Vol. 101. No. 12. P. 2701–2715.

Kumar R., Ray R.K., Biswas A.K. Physico-chemical nature and leaching behaviour of goethites containing Ni, Co and Cu in the sorption and coprecipitation mode // Hydrometallurgy. 1990. Vol. 25. P. 61–83.

Lalinská-Voleková B., Majzlan J., Klimko T., Chovan M., Kučerová G., Michňová J., Hovorič R., Göttlicher J., Steininger R. Mineralogy of weathering products of Fe–As–Sb mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia // Canadian Mineralogist. 2012. Vol. 50 (2). P. 481–500.

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.

Musić S., Wolf R.H.H. Sorption of microamounts of gallium(III) on Fe(OH)₃ and Fe₂O₃ precipitates // Microchimica Acta. 1979. Vol. 71. Is. 1–2. P. 87–94.

Schlüter J., Klaska K.-H., Adiwidjaja G., Gebhard G. Tsumgallite, GaO(OH), a new mineral from the Tsumeb mine, Tsumeb, Namibia // Neues Jahrbuch für Mineralogie. 2003. Is. 11. P. 521–527.

А.А. Суханова, А.В. Фирстова, Т.В. Степанова
ВНИИОкеангеология, г. Санкт-Петербург
sukhanova.anna.ru@gmail.com

Особенности распределения урана в гидротермальных сульфидных рудах Срединно-Атлантического хребта

Глубоководные сульфидные руды характеризуются высокими содержаниями Cu, Zn, Au и других элементов [Черкашев и др., 2018; Fouquet et al., 2010]. Наряду с