

УДК 550.42:549.32/.33 (261)

Ли Сяоли<sup>1</sup>, В.В. Масленников<sup>2</sup>, А.Ю. Леин<sup>3</sup>, А.А. Ульянов<sup>4</sup>**АССОЦИАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В СУЛЬФИДАХ ИЗ ЧЕРНЫХ КУРИЛЬЩИКОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ БРОКЕН СПУР, МЕНЕЗ ГВЕН И СНЕЙК ПИТ (СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКИЙ ХРЕБЕТ)<sup>5</sup>**

Обработка аналитических данных, полученных методами электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА—ИСП—МС), позволила выделить ассоциации элементов-примесей в сульфидах из трех гидротермальных полей САХ (Брокен Спур, Мenez Гвен и Снейк Пит). Присутствие таких ассоциаций может быть объяснено наличием отдельных (индивидуальных) минеральных фаз в микро- и/или наномасштабе.

*Ключевые слова:* Брокен Спур, Мenez Гвен, Снейк Пит, сульфиды, элементы-примеси, нанофазы.

Thorough processing of a huge quantity of analytical data from Electron-Probe Microanalysis (EPMA) and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA—ICP—MS) allowed us to define several trace-elements associations in sulfides from three hydrothermal vent fields at MAR (Broken Spur, Menez Gwen and Snake Pit). Presence of such association may indicate the occurrence of certain mineral phases in micro- and/or nano-scale.

*Key words:* Broken Spur, Menez Gwen, Snake Pit, sulfides, trace elements, nanophases.

**Введение.** Гидротермальное поле Брокен Спур расположено в пределах одного из сегментов рифта Срединно-Атлантического хребта (САХ) на 29° с.ш. на глубине около 3000 м. Первые сведения о нем получены в 76-м рейсе научно-исследовательского судна (нис) «Чарльз Дарвин» в 1992 г. [Murton et al., 1993]. Дальнейшие исследования проводили с использованием глубоководных обитаемых аппаратов (гоа) «Алвин», «Мир-1» и «Мир-2» [BRAVEX/94, 1994]. Последняя экспедиция с использованием гоа «Мир-1, -2» состоялась в 50-м рейсе нис «Академик Мстислав Келдыш» (АМК) в 2005 г.

Гидротермальное поле Мenez Гвен открыто в 1994 г. при погружении гоа «Наутил» (рейс DIVA 1) в пределах сегмента рифта САХ между 37°35' и 38° с.ш. севернее поля Лаки Страйк [Fouquet et al., 1994], последние исследования проведены с применением гоа «Мир-1, -2» на нис «АМК» в 2002 г. [Богданов и др., 2005].

Гидротермальное поле Снейк Пит расположено в 30 км южнее трансформного разлома Кейн на САХ в пределах крупного свода неовулканической зоны на глубине 3200 м. Начальные сведения о нем получены в результате подводной фотосъемки поверхности океанического дна по программе ODP (Ocean Drilling Program) [Kong et al., 1985]. В дальнейшем оно изучалось при погружениях гоа «Алвин» [Karson, Brown, 1988; Thompson et al., 1988] и «Наутил» [Gente et al.,

1988; Fouquet et al., 1993]. Последние посещения состоялись на нис «АМК» в 2002 г.

Руды полей Снейк Пит и Брокен Спур — глубоководные высокотемпературные образования, состоящие из Fe—Cu—Zn-сульфидных минералов (черных курильщиков). Присутствие в рудах многочисленных метастабильных сульфидных фаз указывает на неравновесное протекание процесса минералообразования [Богданов и др., 2008]. На мелководном поле Мenez Гвен гидротермальные постройки образовались из среднетемпературных растворов при ограниченном развитии сульфидного оруденения. Ранее предполагалось, что поле Мenez Гвен — это нерудное гидротермальное поле, однако недавно [Леин и др., 2010] на поле Мenez Гвен обнаружены реликты сульфидных построек с Zn—Cu-минерализацией со структурой черного курильщика.

**Материалы и методы исследования.** Материалами для исследования послужили подводные сульфидные руды и сульфидсодержащие породы, отобранные с применением гоа «Мир-1, -2» сотрудниками Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН в ряде экспедиций в период 1994—2005 гг.

Все образцы изучались невооруженным глазом и под бинокулярным микроскопом МБС-9. Из всех проб изготовлены монтированные препараты, аншлифы и прозрачно-полированные шлифы. Пред-

<sup>1</sup> Пекинский университет, КНР, постдок., канд. геол.-минер., *e-mail:* xiaolili@pku.edu.cn

<sup>2</sup> Институт минералогии УрО РАН, докт. геол.-минер. н., профессор, *e-mail:* maslennikov@mineralogy.ru

<sup>3</sup> Институт океанологии им. П.П. Ширшова, докт. геол.-минер. н., гл. науч. с., *e-mail:* lein@ocean.ru

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, профессор, докт. геол.-минер. н., *e-mail:* ulyanov@geol.msu.ru

<sup>5</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-05-00164).

варительную диагностику минеральных фаз, а также изучение их морфологических особенностей осуществляли на электронных сканирующих микроскопах «CamScan» и «Jeol JSM-6480», оснащенных энергодисперсионными анализаторами «Link AN-10000» и «INCA Energy 350» в режиме отраженных и вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10–15 кВ (аналитик Е.В. Гусева, кафедра петрологии МГУ). Для увеличения четкости цифровых изображений на некоторые образцы предварительно напыляли тонкую пленку золота. Определение химического состава минералов осуществлялось на электронно-зондовом микроанализаторе «CAMECA SX-50», снабженном тремя волновыми спектрометрами при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда на образце 30 нА (аналитики — автор статьи Ли Сяоли и И.А. Брызгалов, кафедра минералогии МГУ). Эталонами служили аттестованные синтетические и природные минералы FeAsS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnS, FeS, FeS<sub>2</sub>, NiS, MnS, Cu<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/CuS и самородные Au, Ag, Co. На заключительном этапе расчета химического состава минералов проводилась стандартная процедура введения (PAP) коррекции. В работе также использованы данные о содержании элементов-примесей, полученные методом масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА—ИСП—МС) в Центре по изучению рудных месторождений Университета Тасмании одним из авторов (В.В. Масленниковым).

**Ассоциации элементов-примесей в сульфидах.** В целом нами определены следующие сульфидные минералы в гидротермальных полях Брокен Спур, Менез Гвен и Снейк Пит: дисульфиды железа, сульфиды цинка, пирротин, ряд Fe—Cu-сульфидов — халькопирит, (изо-)кубанит, ковеллин, борнит, идаит, а также промежуточные твердые растворы (iss). При детальном минералогическом изучении представительной коллекции образцов сульфидов нами установлены относительно высокие значения концентрации золота и серебра в сульфидных минералах из поля Брокен Спур [Ли и др., 2008]. Дальнейшее исследование и построение карт распределения элементов-примесей привело к обнаружению их разнообразных микромасштабных ассоциаций (Au, As, Sb, Te, Se и Sn) в сульфидах [Ли и др., 2010].

Проявление конкретных элементных ассоциаций в сульфидных минералах стимулировало их детальное изучение другими аналитическими методами. Тщательная обработка микрозондовых анализов образцов из всех полей (всего 563 образца), а также аналитические данные ЛА—ИСП—МС (122 образца для полей Брокен Спур и Менез Гвен) позволили нам установить некоторые закономерности поведения элементов-примесей в сульфидах. Мы подразделяем все элементы-примеси на моно- и полиэлементные. Среди полиэлементных дальнейшее разделение проводили по количеству доминирующих элементов-примесей: выделяются моно-, би- и полидоминант-

ные ассоциации элементов. Беспримесные сульфиды с содержанием элементов-примесей ниже предела их обнаружения на электронном микрозонде нами не установлены.

#### **Элементы-примеси в сульфидах поля Брокен Спур.**

Всего нами сделано 223 электронно-зондовых микроанализа (ЭЗМА) сульфидов из гидротермального поля Брокен Спур (сумма в анализах варьировала от 96 до 103 мас.%). Для сульфидов поля Брокен Спур методом ЛА—ИСП—МС выполнено 56 анализов.

В нескольких анализах сульфидов (12, или около 5% от общего числа проанализированных зерен) обнаружено присутствие только одного примесного элемента. Моноэлементные примеси представлены (мас.%) Co (до 0,02), In (до 0,3), Ni (до 0,02), As (до 0,2), Ag (0,02–0,12) и Au (1,51–1,74). Содержание Au, As и Ag существенно превышает пятикратный предел обнаружения элемента методом электронного микрозондирования, который другие моноэлементные примеси преодолеть не смогли.

В остальных анализах выявлено одновременное присутствие нескольких примесных элементов, содержание которых колеблется в широких пределах (от предела обнаружения до 1,5% и более). Это так называемые полиэлементные ассоциации. Около половины проанализированных зерен характеризуется явным преобладанием одного примесного элемента (монодоминантные). Это приводит к большому сходству их спектров со спектрами зерен, содержащих моноэлементные примеси. В качестве таких преобладающих элементов-примесей (доминантов) нами установлены Co, Cd, As и Au, в меньшей степени Ag и Ni.

*Ni-доминантная ассоциация*, где содержание Ni изменяется от 0,08 до 0,14 мас.%, встречается крайне редко (3 анализа — 2 в пирите и 1 в сфалерите, около 1% от числа всех анализов). *Ag-доминантная ассоциация*, где содержание Ag колеблется от 0,13 до 0,17 мас.%, встречается также редко (4 анализа — 2 в халькопирите, 1 в изокубаните и 1 в iss). *Co-доминантная ассоциация* установлена в 8 анализах (около 3%), содержание Co варьирует от 0,09 до 1,09 мас.%, встречается в разных изученных нами сульфидах: в пирите, сфалерите, изокубаните и iss. В этой ассоциации также было отмечено немного Cd (до 0,17 мас.%) и Au (до 0,15 мас.%). *Cd-доминантная ассоциация* присутствует исключительно в сульфидах цинка (12 анализов, или около 5% от общего числа), содержание Cd варьирует от 0,13 до 0,53 мас.%, отмечены также (мас.%) Mn (до 0,08), Co (до 0,10) и In (до 0,10), частота встречаемости которых составляет 90, 60 и 60% соответственно. Также установлены Ni (до 0,13 мас.%), As (до 0,11 мас.%) и некоторые другие элементы-примеси. Частота встречаемости Au и Ag в этой ассоциации крайне незначительна, причем содержание их также мало ( $\leq 0,05$  мас.%). Марганец и кадмий, вероятно, изоморфно входят в ZnS (твердый раствор MnS в ZnS). Другие элементы-примеси,

возможно, образуют своеобразные сульфидные (или родственные им) минералы как самостоятельные микроминеральные обособления. В целом Ni-, Ag-, Co- и Cd-доминантные ассоциации вместе занимают примерно 12% от общего числа анализов.

*As-доминантная ассоциация* широко распространена во всех изученных нами сульфидах (31 анализ, или около 15%) (рис. 1). Содержание As в ней изменяется от 0,20 до 1,09 мас.%, отмечено также постоянное присутствие Co и/или Ni (Co до 0,13 мас.%; Ni до 0,16 мас.%), что можно объяснить наличием микровключений Co-, Ni-арсенидов или сульфоарсенидов ( $\pm Fe$ ). Отсутствие четко выраженных корреляционных связей между As, Co и Ni может свидетельствовать о возможности нахождения нескольких разных минеральных фаз — носителей этих элементов. В ассоциации отмечены также (мас.%) Mn (до 0,09), Ag (до 0,10), In (до 0,05), Cd (0,33) и Sb (до 0,03). Наличие Au (0,05 мас.%) зафиксировано лишь в единичном анализе.

*Au-доминантная ассоциация* широко распространена во всех изученных нами сульфидах (рис. 1), т.е. ~25% всех анализов. С учетом того, что в целом золото с содержанием выше предела обнаружения электронным зондированием отмечено в 55% образцов проанализированных сульфидов, подобная ассоциация не является неожиданной. Содержание Au в ассоциации колеблется в широких пределах — от 0,14 до 1,79 мас.%, а средневзвешенное содержание составляет 0,88 мас.%. Главные сульфиды в этой ассоциации — дисульфиды железа, халькопирит и пирротин. Другие элементы-примеси, такие, как Co (до 0,22 мас.%), Ni (до 0,19 мас.%) и Ag (до 0,14 мас.%), отмечены более чем в половине случаев. В меньшем количестве присутствуют также (мас.%) As (до 0,41), In (до 0,09), Cd (до 0,33), Mn (до 0,07) и Sb (до 0,08). Поскольку минеральная фаза Au с Co и/или Ni неизвестна, можно предположить существование микро- или нановключений самородного золота в изученных сульфидах.

Бидоминантные ассоциации, где доминирующие примеси представлены двумя элементами, установлены примерно в 25% от всех проанализированных образцов сульфидов. Это преимущественно пары с Au, Ag, Cd, As и Co. Чаще всего встречается *Au—As-бидоминантная ассоциация* (рис. 2), где содержание Au и As колеблется в пределах 0,14–0,82 и 0,17–0,59 мас.% соответственно. В ней также отмечено ощутимое содержание Co (до 0,10 мас.%) и Ag (до 0,10 мас.%), что, вероятно, указывает на присутствие в парагенезисах Co-содержащей фазы и мышьяковистых блеклых руд. Au, возможно, находится в самородной форме или образует интерметаллиды или твердые растворы с медью и/или с серебром.

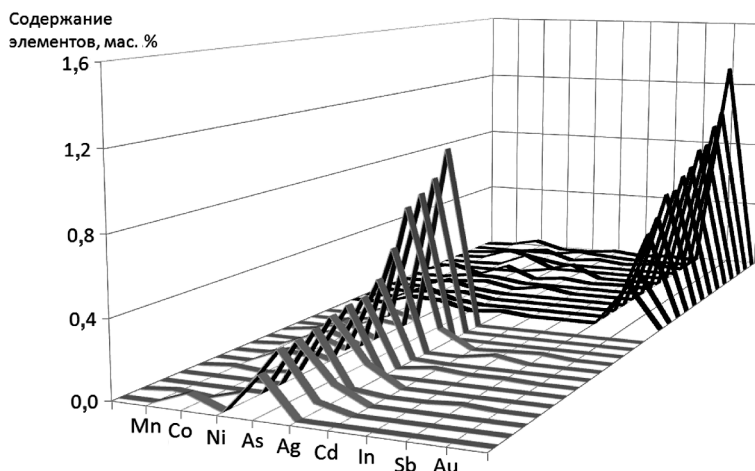


Рис. 1. As- и Au-доминантные ассоциации в сульфидах из гидротермального поля Брокен Спур (по данным ЭЗМА)

*Cd—As-, Co—As- и Ag—As-бидоминантные ассоциации* встречаются примерно одинаково часто. *Cd—As-бидоминантная ассоциация* установлена в сульфидах цинка, где содержание Cd и As изменяется в пределах 0,19–0,38 и 0,16–0,63 мас.% соответственно; для *Co—As-бидоминантной ассоциации* выявлена положительная корреляция между Co и As (атомное соотношение As/Co составляет 0,71–1,14), что объясняется наличием собственной минеральной фазы (например, кобальтина). Содержание Co и As колеблется в диапазоне 0,06–0,52 и 0,09–0,63 мас.% соответственно. В *Ag—As-бидоминантной ассоциации* содержание Ag и As варьирует в пределах 0,05–0,16 и 0,05–0,22 мас.% соответственно. Нечеткую корреляцию между Ag и As можно объяснить присутствием Ag-содержащих мышьяковистых блеклых руд или сульфосолей.

В существенно меньшем количестве присутствуют три- и полидоминантные ассоциации. Их наличие можно объяснить тем, что ассоциации элементов — следствие присутствия элементов-примесей главным образом в виде самостоятельных минеральных фаз, размер которых не позволяет провести их точную ви-

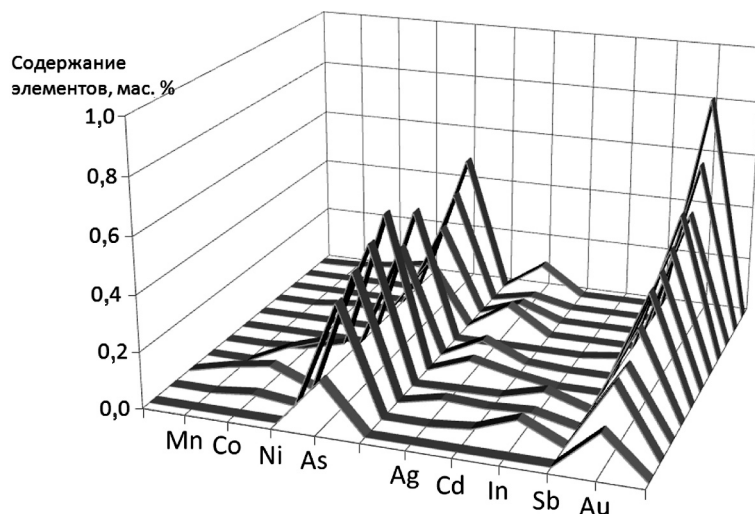


Рис. 2. As—Au-бидоминантная ассоциация в сульфидах из гидротермального поля Брокен Спур (по данным ЭЗМА)

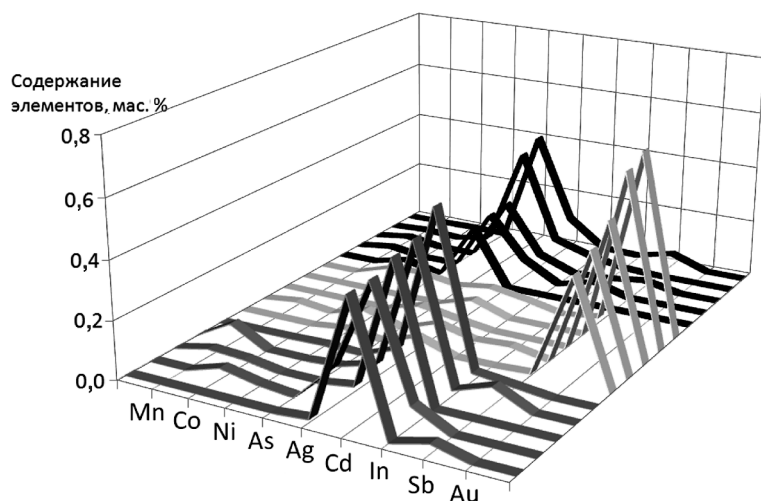


Рис. 3. Монодоминантные ассоциации с доминантами As, Cd и Au в сульфидах из гидротермального поля Менез Гвен (по данным ЭЗМА)

зуализацию и идентификацию на уровне оптической или сканирующей электронной микроскопии. Менее чем в 10% проанализированных образцов сульфидов содержание элементов-примесей не превышает пятикратного предела их обнаружения электронным зондированием.

Анализ данных ЛА—ИСП—МС также указывает на существование некоторых моно- и полиэлементных ассоциаций. Моноэлементные ассоциации образуются главным образом такими доминантами, как Se, в меньшей степени Cd, As и Mn. Более чем в 50% анализов установлена *Se-доминантная ассоциация*, где содержание Se варьирует от 238 до 3096 ppm<sup>6</sup>. Ассоциация встречается исключительно в сульфидах меди (халькопирите, борните, дигените). В меньших количествах отмечены Te (25–253 ppm), Ag (до 126 ppm) и Co (до 98 ppm). Установлена положительная корреляция между Se и Te, что, возможно, указывает на наличие их собственной минеральной фазы. Отметим, что в этой ассоциации содержание Au составляет менее 2 ppm. В гораздо меньшем количестве (около 12% от всех анализов) присутствуют Cd-, As-, Mn-доминантные ассоциации, где содержание Cd, Mn и As составляет 560–2187, 484–1018 и 1975 ppm соответственно.

Примерно в четверти анализов обнаружены бидоминантные ассоциации — As—Ag, As—Cd и As—Mn, где содержание As, Ag, Cd и Mn составляет 270–1869, 862–2546, 373–696 и 256–1563 ppm соответственно. As—Ag- и As—Cd-бидоминантные ассоциации определены только в сульфидах цинка, где также отмечены Sb (до 207 ppm), Se (до 150 ppm) и Au (до 45 ppm). As—Mn-бидоминантная ассоциация установлена только в дисульфидах железа, где еще отмечены Ag (до 612 ppm) и Au (до 20 ppm).

По данным ЛА—ИСП—МС также идентифицирован ряд элементов-примесей, которые обычно нехарактерны для сульфидной минерализации колчеданной формации, причем значения их концентрации

в изученных сульфидах относительно низки. Олово (до 61 ppm) отмечено в сульфидах меди и цинка. В сульфидах цинка и дисульфидах железа присутствие Pb с содержанием до 3149–6624 ppm может свидетельствовать о наличии его собственной фазы. Нами установлена положительная корреляция между Pb и As во всех изученных сульфидах, что позволяет говорить о некоторой минеральной фазе свинца и мышьяка (скорее всего, в виде Pb—As-сульфосоли). Повышенная концентрация Bi (до 133 ppm) выявлена в сульфидах меди, которые характеризуются Se-доминантной ассоциацией. Характерные литофильные элементы, такие, как U и La, могут содержаться в изученных сульфидах в количестве до 2,1 и 1,8 ppm соответственно, а содержание W достигает 2,9 ppm.

#### Элементы-примеси в сульфидах поля Менез

**Гвен.** Для поля Менез Гвен выполнено 176 электронно-зондовых микроанализов сульфидов (сумма в анализах варьировала от 98 до 102%). В нашем распоряжении также было 66 анализов сульфидов из поля Менез Гвен, выполненных методом ЛА—ИСП—МС.

Сульфиды с моноэлементными примесями составляют около 7% от общего числа анализов (12 из 176 анализов). Моноэлементные примеси представлены (мас.%) Ag (0,03–0,08 в халькопирите и пирите), As (0,32–0,34 в халькопирите и пирите), Au (1,11–1,40 в пирите), Co (0,05 в пирите), Ni (0,14 в пирите), причем содержание Au, As и Ni существенно превышает пятикратный предел обнаружения этих элементов методом ЭЗМА. Большая часть моноэлементных примесей (9 из 12) установлена в FeS<sub>2</sub>, меньшая (3 из 12) — в халькопирите.

Более чем в 90% анализов одновременно присутствует несколько примесных элементов, содержание которых варьирует в широких пределах (от предела обнаружения до 1,5 мас.% и более). Приблизительно 60% проанализированных зерен (103 из 176) характеризуется явным преобладанием (двукратным и более) одного примесного элемента, это монодоминантные ассоциации. Указанное ведет к большому сходству их спектров со спектрами зерен, содержащих моноэлементные примеси. В качестве таких преобладающих элементов-примесей (доминантов) нами установлены As, Cd и Au (рис. 3), в меньшей степени Sb, In, Ni и Ag.

*As-доминантная ассоциация* (от 0,11 до 1,29 мас.% As) установлена в 27 случаях (или около 15%), чаще всего встречается в халькопирите (15 случаев, или 54%), реже в FeS<sub>2</sub> и ZnS (8 и 4 случая, или 29 и 14% соответственно); один раз установлена в ковеллине (CuS). Во всех выделенных As-доминантных полиэлементных ассоциациях отмечены Ni и/или Co и Ag, что косвенно может указывать на присутствие механических примесей микрочастиц Fe, а также Co-, Ni- и Ag-арсенидов или сульфоарсенидов. Отсутствие четких корреляционных связей между содержанием

<sup>6</sup> Ppm — 10<sup>-4</sup> мас.%.

As, Ni, Co и Ag предполагает возможность нахождения нескольких разных минеральных фаз — носителей этих элементов. В отдельных зернах сульфидов с As-доминантом в незначительном количестве присутствуют (мас.%) Au (до 0,14), Sb (до 0,11), Cd (до 0,15), Mn (до 0,05) и In (до 0,07), встречаемость которых составляет 11, 35, 40, 55, 70% от общего числа анализов соответственно. Также отмечается ассоциация As—Au(—Co).

*Cd-доминантная ассоциация* установлена в 25 случаях (~15%) с варьирующим содержанием Cd — от 0,13 до 1,73 мас.%, встречается исключительно в сульфидах цинка, что можно объяснить изоморфным вхождением Cd в вюртцит и в меньшей степени в сфалерит (ZnS). Более чем для половины анализов Cd-доминантной ассоциации характерно наличие (мас.%) Sb (до 0,18), Mn (до 0,19), In (до 0,09), Ag (до 0,14), Co (до 0,11) и Ni (до 0,14), частота встречаемости которых составляет ~70, ~60, ~60, ~60, ~50, ~50% соответственно. Примесный элемент As встречается гораздо реже (~20%). Установлено одно зерно, где содержание As достигло 0,85 мас.% наряду с максимальным содержанием Cd (1,73 мас.%). Mn и In, возможно, изоморфно входят в состав ZnS, тогда как для других элементов-примесей (Ag, Co и Ni) изоморфное вхождение в сульфиды цинка не столь очевидно. Вероятнее всего, упомянутые элементы-примеси образуют главным образом самостоятельные сульфидные (или родственные им) фазы, представляющие собой микро- или наномасштабные минеральные включения. Отметим, что практически во всех анализах ZnS отсутствует золото, которое весьма характерно для системы Cu—Fe—S. Возможно, осаждение золота контролируется механизмом, не связанным с цинковой специализацией минералообразования.

*Au-доминантная ассоциация* установлена в 40 случаях (более 20% всех анализов) с варьирующим содержанием Au — от 0,05 до 1,88 мас.%, причем в целом во всех проанализированных сульфидах отмечено до 60 случаев (более 30%) с содержанием золота выше предела обнаружения. Au-доминантная ассоциация чаще всего отмечается в халькопирите (25 случаев, или более 60%), а также в пирите (13 случаев, или более 30%). В сульфидах цинка она встречается значительно реже (2 случая, или 5%). В ассоциации отмечены (мас.%) Sb (до 0,07) и Cd (до 0,13), частота встречаемости которых составляет примерно 20 и 30% соответственно, а также Co (до 0,14), Ni (до 0,15), Mn (до 0,09) и In (до 0,09), встречаемость которых составляет около 40% для каждого, а также As (до 0,54) и Ag (до 0,15), но гораздо чаще (каждый в 60% случаев). Среднее содержание Au в ассоциации составляет 0,84 мас.%. Мы предполагаем присутствие самородного золота в виде механической примеси в изученных сульфидах, хотя нельзя исключать возможную минеральную фазу Au с Ag или Sb.

Полиэлементные ассоциации с сурьмой и индием выявлены в единичных случаях. Sb-доминантная

ассоциация (до 0,3 мас.% Sb) характеризуется повышенным содержанием Cd (0,11 мас.%). In-доминантная ассоциация (0,11 мас.%) содержит Co (0,05 мас.%) и Mn (0,04 мас.%), причем обе в сфалерите. Ni-доминантная ассоциация (0,11–0,14 мас.%) определена лишь в двух случаях в FeS<sub>2</sub>. Она также содержит немного Ag (0,03 мас.%) и As (0,04 мас.%). Ag-доминантная ассоциация (от 0,10 до 0,69 мас.%) встречается только в трех случаях в халькопирите. Она также содержит немного Co, Au, Mn и In (все до 0,05 мас.%). В целом все эти условно выделенные полиэлементные ассоциации с существенным преобладанием одного примесного элемента составляют лишь около 5% от всего числа анализов.

Бидоминантные ассоциации обнаружены более чем в 15% проанализированных сульфидов (31 из 176), это главным образом пары As—Au, As—Cd и Cd—Sb, частота встречаемости которых приблизительно одинакова. Существенно реже присутствуют ассоциации As—Ni, As—Ag и As—Co(±Ag) (рис. 4). В *As—Au-бидоминантной ассоциации* обнаружена положительная корреляция между содержанием As и Au, что, вероятно, свидетельствует о наличии механических микро- или нановключений, одновременно обогащенных As и Au. По последним данным о новых минералах ([www.mindat.org](http://www.mindat.org)), Au—As-минеральные фазы пока не установлены. По нашему представлению, возможно присутствие минеральной фазы As (арсенид, сульфидарсенид, сульфосоли и т.д.) с механическими включениями самородного золота. Содержание As и Au колеблется в пределах 0,11–0,99 и 0,14–0,94 мас.% соответственно. Содержание других элементов-примесей в этой ассоциации незначительно (мас.%): Ni (0,03–0,09) и Ag (0,02–0,03). Ассоциация встречается только в пирите и халькопирите и с одинаковой частотой. *As—Cd-бидоминантная ассоциация* показывает слабую положительную корреляционную связь между As и Cd, что может говорить о наличии какой-то минеральной фазы, объединяющей эти два элемента, что, однако, под вопросом, поскольку ассоциация встречается исключительно в сульфидах цинка (ZnS), где Cd — характерный примесный элемент. Поэтому проявление такого рода ассоциации объясняется присутствием микромасштабной мышьяковистой минеральной фазы. Содержание As и Cd колеблется в пределах 0,21–1,01 и 0,37–0,68 мас.% соответственно. Кобальт и/или Ni также часто встречаются в этой ассоциации (возможно, в виде включений арсенидов, сульфидарсенидов и т.п.), в меньшей степени распространены Ag, In, Mn, Sb и Au. *Cd—Sb-бидоминантная ассоциация* в принципе аналогична As—Cd-бидоминантной; встречается исключительно в сульфидах цинка. Содержание Cd и Sb изменяется в пределах 0,15–0,41 и 0,08–0,50 мас.% соответственно, As и Ag также часто встречаются (возможно, в виде Ag-содержащих блеклых руд), в меньшей концентрации присутствуют и Mn и In (изоморфные примеси в ZnS), а содержание Co, Ni, Au совсем мало.

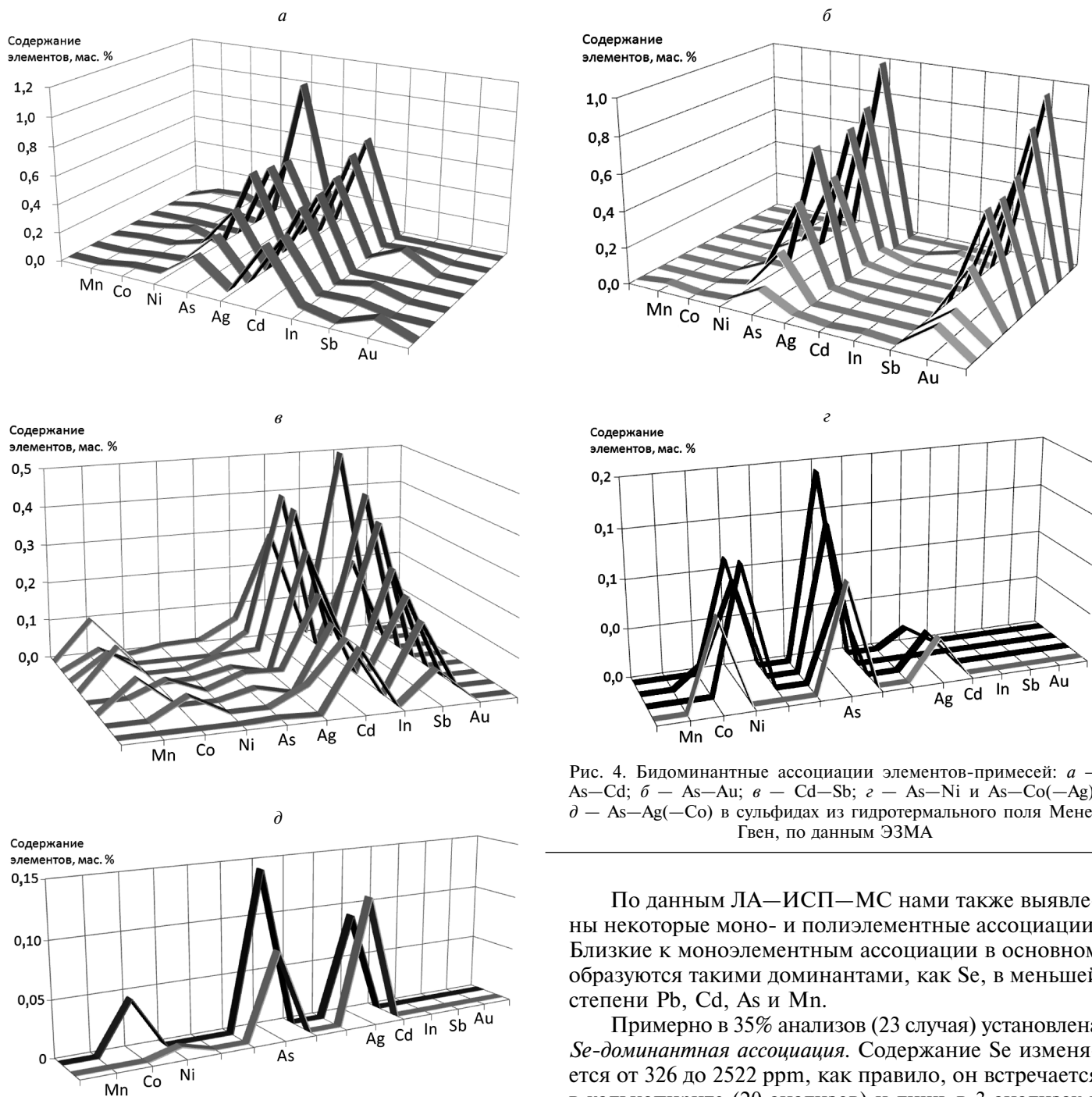


Рис. 4. Бидоминантные ассоциации элементов-примесей: *a* — As—Cd; *б* — As—Au; *в* — Cd—Sb; *г* — As—Ni и As—Co(—Ag); *д* — As—Ag(—Co) в сульфидах из гидротермального поля Менез Гвен, по данным ЭЗМА

Примерами крайне редких биеlementных доминантных ассоциаций могут быть As—Ni, As—Ag и As—Co. Первые две известны только в дисульфидах железа ( $\text{FeS}_2$ ). Выделение бидоминантной ассоциации As—Co весьма сомнительно. В общем наличие этих ассоциаций указывает на возможное существование микро- или наномасштабных фаз арсенидов, сульфоарсенидов и/или сульфосолей (или блеклых руд). Около 10% проанализированных сульфидов содержит примесные элементы в количестве, не превышающем пятикратный предел их обнаружения методом ЭЗМА. Целесообразность выделения полиэлементных ассоциаций в данном случае проблематична.

По данным ЛА—ИСП—МС нами также выявлены некоторые моно- и полиэлементные ассоциации. Близкие к моноэлементным ассоциации в основном образуются такими доминантами, как Se, в меньшей степени Pb, Cd, As и Mn.

Примерно в 35% анализов (23 случая) установлена Se-доминантная ассоциация. Содержание Se изменяется от 326 до 2522 ppm, как правило, он встречается в халькопирите (20 анализов) и лишь в 3 анализах в дисульфидах железа ( $\text{FeS}_2$ ). В существенно меньшей степени в Se-доминантной ассоциации присутствуют Pb, Ag, As, Co и Ni. Поскольку Se — характерный примесный элемент в халькопирите и геохимически ведет себя, как сера, он может образовывать разные селениды, сульфо- и/или арсеноселениды [Леин и др., 2010]. Напомним, что присутствие Se в сульфидах меди считается характерным признаком высокотемпературных гидротермальных образований; установленная нами Se-доминантная ассоциация еще раз подтверждает это.

В 7% анализов (5 случаев) установлена Pb-доминантная ассоциация. Содержание Pb колеблется от 2112 до 6406 ppm, ассоциация встречается только в

дисульфидах железа. В меньшей степени присутствуют Mn, As и Ag (286–1604, 140–765 и 86–412 ppm соответственно), а также Tl (68–215 ppm). В 5% анализов (4 случая) обнаружена *Cd-доминантная ассоциация*, где содержание Cd варьирует от 2108 до 4260 ppm, встречается только в сульфидах цинка и обусловлена изоморфным вхождением Cd в структуру ZnS. В ней отмечены (ppm) Sb (348–690), Pb (400–1140) и в меньшей степени As (166–447). *As-доминантная ассоциация* установлена также в 5% анализов (4 случая), причем во всех случаях она связана с дисульфидами железа. Содержание As в ней варьирует от 201 до 586 ppm. В ассоциации отмечен Se (49–208 ppm). В единичном случае определена *Mn-доминантная ассоциация* с содержанием Mn до 3080 ppm.

Во всех остальных анализах условно можно говорить о биеlementных ассоциациях, таких, как Cd–Pb, Mn–Pb, Se–Ag, Mn–As, As–Pb и Se–Pb, а также о полиэлементных ассоциациях Se–Co–As, Mn–As–Pb, Ag–As–Pb и Se–Ag–Cd–(Sb)–Pb. *Cd–Pb-бидоминантная ассоциация* установлена в 12% всех анализов (8 случаев), причем исключительно в сульфидах цинка. В меньшем количестве (ppm) в нее входят As (195–639), Sb (308–514) и Ag (50–546). Содержание Cd и Pb в данной ассоциации составляет 1123–3036 и 1069–3329 ppm соответственно, концентрация Tl не превышает 8 ppm. *Mn–Pb-бидоминантная ассоциация* зафиксирована только в дисульфидах железа (около 6% от всех анализов, или 4 случая). Содержание Mn и Pb варьирует в диапазоне 1111–2361 и 577–2369 ppm соответственно. В качестве примесных элементов в этой ассоциации выступают (ppm) As (91–785) и Tl (166–517). *Se–Ag-, Mn–As- и As–Pb-бидоминантные ассоциации* имеют одинаковую встречаемость (по 3 случая, или около 5%), а *Ag–Pb- и Se–Pb-доминантные ассоциации* были отмечены в единичных анализах.

Из нашего рассмотрения выпали некоторые элементы-примеси с крайне низким содержанием, в основном это литофильные элементы. Они нехарактерны для изученных сульфидных минералов, и, по нашему мнению, их носители, скорее всего, представлены исключительно механическими минеральными примесями иногено генезиса. Проявление *Va-доминантной ассоциации* объясняется тем, что при анализе сульфидов был захвачен барит, который широко распространен в исследуемых образцах. *Mo-доминантная ассоциация*, где содержание Mo достигает 6791 ppm, возможно, показывает существование сульфида молибдена — молибденита (MoS<sub>2</sub>). *Ti-доминантная ассоциация* проявляется из-за его малоподвижности в субстрате базальтов. В изученных сульфидах установлена повышенная концентрация ряда редких элементов (U, La, Bi, W, Sn и V) по сравнению с их кларковыми значениями.

**Элементы-примеси в сульфидах поля Снейк Пит.** Для гидротермального поля Снейк Пит нами выполнено 164 электронно-зондовых микроанализа

сульфидов (сумма в анализах варьировала от 95 до 103 мас.%). Данные ЛА–ИСП–МС для сульфидов из этого гидротермального поля отсутствуют. Очень незначительны моноэлементные примеси в сульфидах — всего 7 случаев (или около 4% от общего числа проанализированных зерен). Такие моноэлементные примеси представлены As, Ag и Cd, причем их содержание незначительно и не превышает 0,07 мас.%.

В остальных анализах обнаружено одновременное присутствие нескольких примесных элементов, содержание которых колеблется в широких пределах (от предела обнаружения до 1,5% и более). Около половины проанализированных зерен характеризуется монодоминантной ассоциацией: в основном это Ag, Cd и Au, в меньшей степени Mn, Co, Ni, As и Sb(?).

*Ag-доминантная ассоциация* установлена в 12 анализах (около 7% от всех анализов), преимущественно в Fe–Cu-сульфидах (халькопирите и iss) и реже в сфалерите и пирите (единичный случай). Содержание Ag в ассоциации варьирует от 0,10 до 0,19 мас.%. В меньшем количестве также определены другие элементы-примеси (мас.%), такие, как Mn (до 0,06), As (до 0,05), In (до 0,06) и Sb (до 0,04), частота встречаемости которых составляет около 60, 75, 30, 25% соответственно. Элементы-примеси Co и Ni не определялись. Отметим, что содержание Au в ассоциации всегда ниже предела обнаружения методом ЭЗМА. Это указывает на разный механизм концентрации серебра и золота в сульфидных минералах. Проявление *Ag-доминантной ассоциации* может говорить о том, что Ag присутствует в составе серебросодержащих блеклых руд (или сульфосолей), которые входят в изученные сульфиды в виде включений.

*Cd-доминантная ассоциация* зафиксирована в 33 анализах (около 20% от всех анализов), причем только в сульфидах цинка, что весьма характерно. Содержание Cd колеблется от 0,20 до 0,91 мас.%. Также обнаружены другие элементы-примеси (мас.%): As (до 0,06), Mn (до 0,11), Sb (до 0,13), In (до 0,10) и Ag (до 0,14), причем их частота встречаемости (выше предела обнаружения) составляет 55, 60, 50, 30 и 50% соответственно. Отметим, что количество Au в данном случае везде ниже предела обнаружения методом ЭЗМА.

*Au-доминантная ассоциация* диагностирована в 37 анализах (около 23% от всех анализов) — в дисульфидах железа (21 анализ) и Fe–Cu-сульфидах (халькопирите и iss). С учетом того что во всех сульфидах золото определено методом ЭЗМА всего в 46 анализах (или 28% от всех анализов), подобная Au-доминирующая ассоциация не является неожиданной. Содержание Au варьирует в широких пределах — от 0,10 до 1,86 мас.%. В меньшем количестве отмечены другие элементы-примеси (мас.%): Mn (до 0,11), As (до 0,11), Ag (до 0,11) и реже Sb (до 0,08), частота встречаемости которых составляет около 55, 70, 70, 20% соответственно. Элементы-примеси Co, Ni, In и Cd во многих анализах не определены. Форма наход-

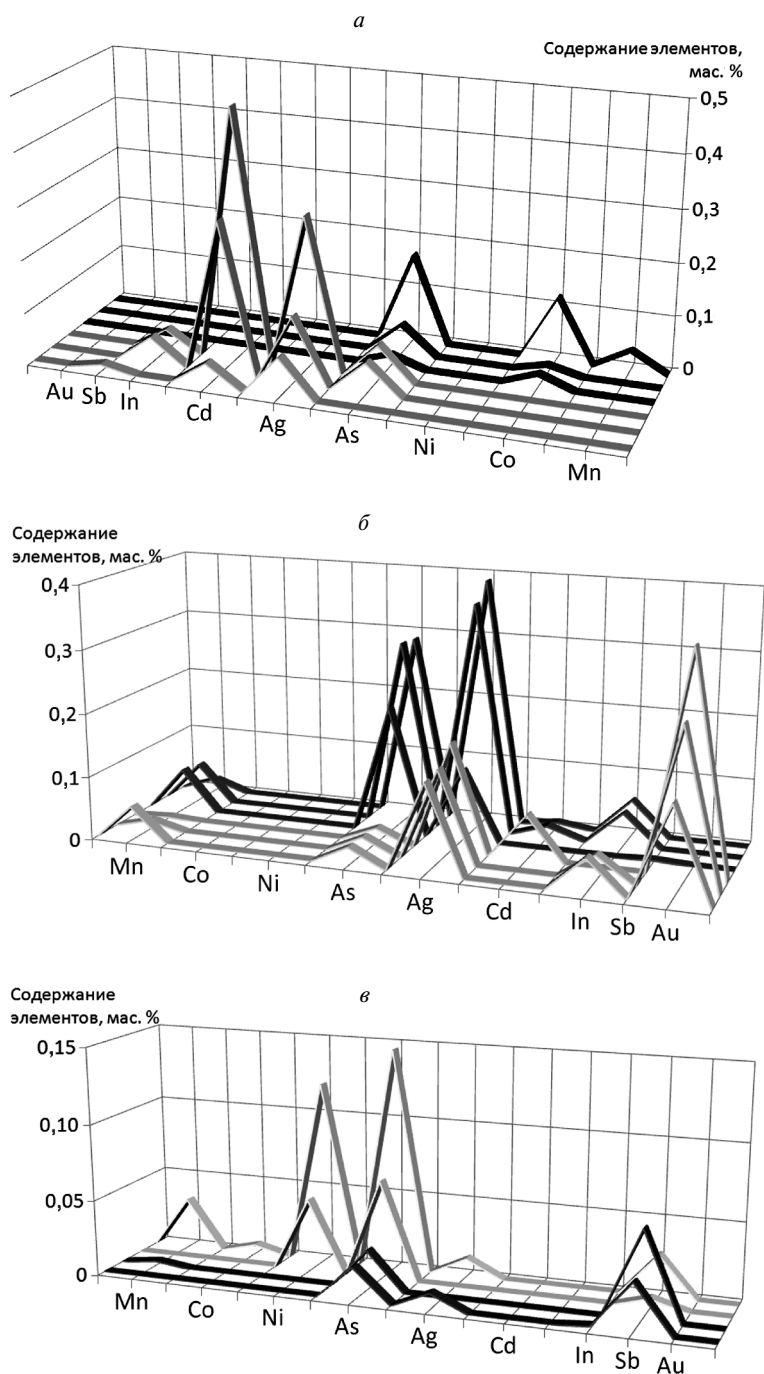


Рис. 5. Бидоминантные ассоциации: а — Ag—Cd и As—Co; б — As—Ag и Ag—Au; в — As—Ni и As—Sb в сульфидах из гидротермального поля Снейк Пит, по данным ЭЗМА

дения Au, скорее всего, многообразна — самородная или в виде интерметаллидов с Ag (и/или Cu), которые, вероятно, присутствуют в изученных сульфидах в виде микро- и/или нановключений.

В существенно меньшем количестве присутствуют монодоминантные ассоциации с доминантами Mn (3 анализа), Co (2 анализа), Ni (2 анализа), As (2 анализа) и Sb (1 анализ). Содержание каждого элемента-доминанта составляет (мас. %): Mn ~ 0,11–0,14; Co ~ 0,11–0,17; Ni ~ 0,10–0,12; As ~ 0,15–0,27; Sb ~ 0,18. Mn-, Co- и/или Ni-доминантные ассоциации

установлены в дисульфидах железа, тогда как As- и Sb-доминантные ассоциации — в сульфидах цинка.

Бидоминантные ассоциации обнаружены примерно в 13% от всех проанализированных сульфидов (22 анализа). Это преимущественно As—Co-, Ag—Cd-, As—Ag- и Ag—Au-бидоминантные ассоциации (по 3 анализа), реже As—Ni, As—Sb (по 2 анализа) (рис. 5). В As—Co-бидоминантной ассоциации (рис. 5, а) содержание As и Co варьирует в пределах 0,02–0,17 и 0,02–0,12 мас. % соответственно. Она встречается только в дисульфидах железа, где концентрация Ni, Ag, Sb и Au была ниже предела обнаружения методом ЭЗМА, причем Cd и In не определены. Ag—Cd-бидоминантная ассоциация (рис. 5, а) выявлена в сульфидах цинка и Fe—Cu-сульфидах, где содержание Ag и Cd (мас. %) изменяется в диапазоне 0,08–0,29 и 0,05–0,48 соответственно, а также As (до 0,07) и In (0,05). В As—Ag-бидоминантной ассоциации (рис. 5, б) содержание As и Ag варьирует в пределах 0,20–0,29 и 0,11–0,39 мас. % соответственно. Ассоциация присутствует только в сульфидах цинка, в которых в меньшем количестве (мас. %) также отмечены Mn (0,02–0,07), Cd (до 0,02) и In (до 0,06). Содержание Sb и Au в данном случае ниже предела обнаружения методом ЭЗМА, а Co и Ni не определены.

Ag—Au-бидоминантная ассоциация установлена в Fe—Cu-сульфидах, где содержание Ag и Au изменяется в диапазоне 0,14–0,17 и 0,14–0,35 мас. % соответственно. Кроме того, отмечены (мас. %) As (до 0,03), Mn (0,05), In (0,06) и Cd (0,07), а содержание Sb ниже порога обнаружения, Co и Ni не определены. As—Ni-бидоминантная ассоциация определена в дисульфидах железа, где содержание As и Ni составляет 0,07–0,15 и 0,05–0,12 мас. % соответственно, а других элементов-примесей не превышает 0,03 мас. %. As—Sb-бидоминантная ассоциация установлена в Fe—Cu-сульфиде (изокубаните), где этих элементов содержится 0,02–0,03 и 0,03–0,06 мас. % соответственно, а количество других элементов-примесей ниже предела обнаружения методом ЭЗМА (рис. 5, в). Бидоминантные ассоциации Mn—Ni, Mn—Ag, Mn—Au, Mn—In, Ag—Co и Ag—Sb проявляются в единичном случае.

Отметим, что из-за небольшого числа анализов, а также невысокого содержания элементов-доминантов в некоторых случаях сделать однозначный вывод не представляется возможным. В целом можно констатировать лишь тот факт, что главную роль в вышеупомянутых ассоциациях играют, как правило, элементы-примеси As и Ag, возможно, это связано с тем, что в изученных сульфидах присутствуют микро- и/или нановключения As-содержащих фаз (например, арсениды, сульфосоли и др.), а Ag может



содержаться в виде интерметаллида или входить в состав сульфидов и их аналогов.

В остальных сульфидах (44 анализа, или около 27%) число доминантных примесных элементов составляет три и более. Их можно отнести к полидоминантным ассоциациям. Однако подчеркнем, что более половины из них (32 анализа) содержит элементы-доминанты в количестве, не превышающем их пятикратный предел обнаружения методом ЭЗМА. Поэтому целесообразность такого выделения будет малоинформативна.

**Заключение.** В основе статьи лежит большой объем фактического материала, полученный методами ЭЗМА и ЛА—ИСП—МС, что позволило рассмотреть особенности поведения элементов-примесей в изученных сульфидах (таблица). Во-первых, можно констатировать, что беспримесные сульфиды не установлены. Редкие анализы сульфидов обнаруживают присутствие только одного примесного элемента (преимущественно As и Ag). В подавляющем большинстве случаев выявлено одновременное присутствие нескольких примесных элементов, и по числу доминирующих элементов можно выделить монодоминантные, бидоминантные и полидоминантные ассоциации.

Обработка аналитических данных, полученных разными методами, показывает, что в изученных сульфидах или в сульфидах гидротермального происхождения в целом существуют разнообразные, но воспроизводимые ассоциации элементов-примесей, присутствие которых можно объяснить наличием отдельных минеральных фаз. Размеры последних настолько малы, что стандартные методы сканирующей

**Распределение элементов-примесей и их ассоциаций в сульфидах из гидротермальных полей Брокен Спур, Менез Гвен и Снейк Пит, по данным ЭЗМА**

Ассоциации элементов-примесей		Поле		
		Брокен Спур	Менез Гвен	Снейк Пит
Моноэлементные		As, Ag, Co, Ni, Au, In	As, Ag, Co, Ni, Au	As, Ag, Cd
Полиэлементные	монодоминантные	Ni, Cd, As, Au, Sb, Co	Ni, Cd, As, Au, Sb, In	Ni, Cd, As, Au, Sb, Co, Mn
	бидоминантные	As—Co, As—Ag, As—Au, As—Cd	As—Co, As—Ag, As—Au, As—Cd, As—Ni, Cd—Sb	As—Co, As—Ag, As—Ni, Ag—Cd, Ag—Au, As—Sb

щей электронной микроскопии не в состоянии их визуализировать.

В общем по особенностям распределения элементов-примесей в сульфидах из изученных нами гидротермальных полей САХ геохимическая специфика поля Снейк Пит отличается от таковой для полей Брокен Спур и Менез Гвен. При дальнейших исследованиях следует повысить точность аналитических данных и применить арсенал методов, используемых для минералогической идентификации наноразмерных минеральных фаз.

Авторы выражают искреннюю благодарность за помощь в получении аналитических данных И.А. Брызгалову (МГУ).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Богданов Ю.А., Леин А.Ю., Сагалевич А.М. Химический состав гидротермальных проявлений поля Менез Гвен (Срединно-Атлантический хребет) // Океанология. 2005. Т. 45, № 6. С. 897–950.

Богданов Ю.А., Леин А.Ю., Масленников В.В. и др. Минералого-геохимические особенности сульфидных руд гидротермального поля Брокен Спур // Там же. 2008. Т. 48, № 5. С. 734–756.

Леин А.Ю., Богданов Ю.А., Масленников В.В. и др. Сульфидные минералы нерудного гидротермального поля Менез Гвен // Литология и полезные ископаемые. 2010. № 4. С. 343–362.

Ли Сяоли, Леин А.Ю., Ульянов А.А. Сульфидная минерализация черных курильщиков из гидротермального поля Брокен Спур (САХ) // Минералогия ультрабазит-базитовых комплексов: Мат-лы Всеросс. науч. конф. студентов, аспирантов, научных сотрудников академических институтов и преподавателей вузов геологического профиля. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. С. 139–141.

Ли Сяоли, Леин А.Ю., Ульянов А.А. Микроэлементы и их распределение в сульфидах из черных курильщиков гидротермального поля Брокен Спур (Срединно-Атлантический хребет) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2010. № 4. С. 44–48.

BRAVEX/94 Scientific team. BRAVEX/94: a joint British-Russian expedition to the Broken Spur and TAG hydrothermal vent sites on the Mid-Atlantic Ridge // BRIDGE Newslett. 1994. N 7. P. 6–9.

Fouquet Y., Von Stackelberg U., Charlou J.L. et al. Metallogenesis in back-arc environments: the Lau basin example // Econ. Geol. 1993. Vol. 88. P. 2154–2181.

Fouquet Y. et al. Geological setting and comparison of the Menez-Gwen and Lucky Strike vent fields at 37°17' N and 37°50' N on the Mid-Atlantic Ridge (MAR, DIVA 1 diving cruise) // EOS. Trans. Amer. Geophys. Un. 1994. Vol. 75. P. 313.

Gente P., Mevel C., Auzende J.M. et al. Submersible study of the Snake Pit hydrothermal area: First detailed mapping of a MAR black vent field // EOS. Trans. Amer. Geophys. Un. 1988. Vol. 69. P. 1498.

Karson J.A., Brown J.R. Geological setting of the Snake Pit hydrothermal site, an active vent field on the Mid-Atlantic Ridge // Mar. Geophys. Res. 1988. Vol. 84. P. 91–107.

Kong L., Rayn W.B.F., Mayer L. et al. Bare-rock drill site: ODP legs 106 and 109: Evidence for hydrothermal activity at 23° N on the Mid-Atlantic Ridge // EOS. Trans. Amer. Geophys. Un. 1985. Vol. 66. P. 936.

Murton B.J., Becker K., Briaes A. et al. Results of a systematic approach to searching for hydrothermal activity on the Mid-Atlantic Ridge: The discovery of the «Broken Spur» vent site // BRIDGE Newslett. 1993. N 4. P. 3–6.

Thompson G., Humphris S.E., Schroeder B. et al. Active vents and massive sulfides at 26° N (TAG) and 23° N (Snake Pit) on the Mid-Atlantic Ridge // Canad. Miner. 1988. Vol. 26. P. 697–711.

Поступила в редакцию  
25.10.2011