

С. П. Масленникова, В. В. Масленников,
Л. В. Данюшевский, Р. Ларж

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ПАЛЕОГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ТРУБ МЕДНО-ЦИНКОВО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЯМАН-КАСЫ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) ПО ДАННЫМ ПЛАЗМЕННОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ЛАЗЕРНОГО АНАЛИЗА (LA-ICP-MS) СУЛЬФИДОВ

S. P. Maslennikova, V. V. Maslennikov, L. V. Danuyshevsky, R. Large

THE GEOCHEMICAL ZONALITY OF PALEOHYDROTHERMAL CHIMNEYS FROM THE YAMAN-KASY COPPER-ZINC-MASSIVE SULPHIDE DEPOSIT (SOUTH URAL) WITH APPLICATION OF LASER MASS SPECTROMETRY (LA-ICP-MS) ANALYSIS OF SULPHIDES

The combination of high sensitivity ICP-MS and Nd-YAG UV laser ablation was utilised to demonstrate the distribution of trace elements (Mn, Tl, As, Sb, Pb, Au, Ag, Bi) within the paleohydrothermal vent chimneys from the Yaman-Kasy copper-zinc-massive sulphide deposit. The data are the first of their kind to be produced for ancient black smoker chimneys. All study chimneys show 3-fold mineralogical zonation: an outer zone which forms the chimney/conduit wall; the inner zone is interpreted as the hydrothermal conduit and the central part – channel infilling. The chimneys can be subdivided on to three mineralogical types by outer wall composition: pyrite-, marcasite- and sphalerite-rich, forming under pseudomorphous replacement of colloform pyrite. The appearance of the mineralogical zonation is the result of interaction of both hot hydrothermal fluids and cold seawater. The study has shown systematic distribution patterns within the chimneys for two groups of trace elements. Group 1 elements (Mn, Tl, As, Pb, Ag and Au) are enriched in colloform pyrite in the outer-most section of the chimney wall. This enrichment probably results from rapid precipitation of colloform pyrite under low temperature conditions. Pyrite euhedra, which result from the recrystallization of colloform pyrite toward the inner wall, are depleted in the Group 1 elements. Group 2 elements (Bi, Ag and Au) are enriched in chalcopyrite along the boundary between the chalcopyrite inner wall and the sphalerite filled central conduit, where Bi, Ag, Au, Pb tellurides have been precipitated in a zone of

strong temperature gradients. The main zone of chalcopyrite within the central inner wall is depleted in Group 2 elements, probably due to the high temperature of formation which is unsuitable for telluride precipitation. Generally, trace element concentrations of chimneys increase with the decrease in chalcopyrite content from pyrite- to marcasite- to sphalerite-rich chimneys, due to decrease in temperature and increase in Eh of the black smoker fluids.

Введение

К настоящему времени минералогическая зональность труб современных черных курильщиков, открытых в современных океанах, детально охарактеризована [18, 19]. Рассмотрены признаки их гидротермального и субмаринного преобразования. Гораздо меньше сведений имеется по скрытой геохимической зональности современных черных курильщиков [17, 23, 24]. Данные по геохимической зональности палеогидротермальных труб отсутствовали. До сих пор были известны лишь две работы: по геохимии теллура в пиритах, проведенная нами совместно с Р. Херрингтоном [20] и наша публикация по более широкому спектру элементов (Ag, Te, As, Co) [11]. Результаты получены микрорентгеноспектральным анализом, имеющим недостаточную чувствительность для такого рода исследований, поэтому данные можно считать предварительными. Наиболее значимой в настоящее время представляется работа И. Балтера и Р. Несбитта [17], которые впервые для выявления зональности двух «незрелых» современных халькопиритовых труб черных курильщиков использовали высокочувствительный полуквантитативный плазменный масс-спектрометрический лазерный анализ (LA-ICP-MS) на Au, Ag, Te, In, Pb, U, V, Ba. Было установлено концентрирование In и Te в канале, а Au, Ag, V, Ba – в оболочке труб. Сделано предположение о влиянии изменений pH и Eh на фракционирование этих элементов в зависимости от соотношений морская вода/гидротермальные флюиды. Эта работа показала замечательные возможности этого вида анализа для выявления зональности палеогидротермальных труб.

Цель данной статьи – изучение геохимической зональности древних (силурийских) черных курильщиков. Анализировались разнообразные по составу «зрелые» трубы, испытавшие полный цикл роста – от стадии нагревания до стадии остывания. Это является новым шагом к более полному познанию геохимической зональности труб.

Метод исследований

Определение элементов-примесей в сульфидах палеогидротермальных труб из медно-цинково-колчеданного месторождения

Яман-Касы проводилось с помощью плазменного масс-спектрометрического лазерного микроанализа (LA-ICP-MS). Технические параметры оборудования приведены в таблице 1. Сущность метода заключается в абляции вещества с поверхности шлифа под действием ультрафиолетового лазера Nd-YAG с диаметром пучка 60–80 мкм. Глубина сверления пучком лазера составляла 100 мкм. Образованный молекулярный газ доставляется потоком аргона к плазме, индуктивно связанной с масс-спектрометром HP-4500. Полученные импульсы каждого элемента с заданным изотопом регистрировались в течение 90 секунд, что позволяет проследить изменение состава зерна по мере продвижения лазерного луча. Для количественного определения содержания микроэлемента в сульфиде выбирался один из представительных интервалов (или несколько интервалов для разнородных зерен) горизонтальной части тренда зафиксированных импульсов. Затем с помощью программы «LOTOS» проводилось сопоставление количества полученных импульсов с импульсами стандартного образца, имеющего известные содержания данного элемента. Окончательный результат получался за счет нормирования вычисленного значения относительно известного содержания элемента в минерале (для сульфидов – это обычно Fe, иногда Cu, Zn), полученного микрозондовым или каким-либо другим независимым анализом или рассчитанного через стехиометрическую формулу минерала. Нами использовался стандарт, представляющий собой смесь борового стекла и сульфидов. Результаты предыдущих исследований показывают хорошую сходимость для различных типов стандартов, содержания в которых определены другими независимыми методами.

Таблица 1

Стандартные условия проведения плазменного масс-спектрометрического лазерного микроанализа

Источник лазерного луча – итриевый-алюминиевый гранат с Nd ³⁺ (Nd-YAG)
Частота лазерного луча – 213 нанометров
Продолжительность одного пульса – 5–10 наносекунд
Частота пульса – 10 Гц
Плотность луча – 3–4 J/cm ²
Диаметр луча – 40–80 микрон
Скорость потока газа плазмы – Ar 15.0 l/min
Скорость потока дополнительного газа – Ar 1.0 l/min
Скорость потока несущего газа – Ar 1.18 l/min
Скорость потока добавочного газа – He 0.33 l/min
Время измерения одного элемента – 20 ms

Результаты анализов получены в Центре по изучению генезиса рудных месторождений (CODES) Тасманийского Университета (г. Хобарт, Тасмания, Австралия). Сотрудники центра имеют уникальный опыт работы с сульфидами, многие проблемы анализа уже преодолены. По сравнению с электронным микрондовым анализом этот метод отличается высокой чувствительностью (десятые г/т), и его появление рассматривается как революция в геохимии. Впервые метод LA-ICP-MS был выполнен в 1985 г. и с тех пор стал важным аналитическим инструментом в руках ученых для решения проблем чистой и прикладной геологии [21].

Геологическая позиция

Месторождение Яман-Касы входит в состав Медногорского рудного района (Южный Урал), который относится к Сакмарской палеовулканической зоне [2]. Рудовмещающей структурой является Блявинская синформа овальной конфигурации поперечником 10 км. Яман-Касинское медно-цинково-колчеданное месторождение – типичный представитель месторождений уральского типа.

По данным геологоразведочных и эксплуатационных работ рудная залежь имеет линзовидную форму и наклонена на запад под углом 30–60° согласно напластованию пород. По распределению мощностей массивных сульфидных руд в залежи выделяются два главных элемента. В ее северо-западной части располагается сооружение с выпуклой кровлей и плоской, участками волнистой подошвой. Диаметр этого сооружения 90–100 м, максимальная мощность 37 м. На южном и восточном флангах рудное тело имеет пластообразную форму со средней мощностью 5–10 м. Это сооружение реконструировано как сульфидный холм [5].

Нижняя часть холма сложена массивными колчеданными рудами, фиксирующими положение рудоподводящего канала. В ядре холма в массивной халькопирит-пиритовой руде содержатся многочисленные жилы сфалерита и барита. В кровле найдены остатки оруденелой фауны, сходной с организмами, населяющими современные черные курильщики [5]. Реликты запечатанных палеогидротермальных трубок, залегающих в серном и цинковом колчедане, обнаружены в кровле и в подошве сульфидного холма [8]. Диаметр их не более 4 см, средняя длина не более 15 см. По своему строению они сопоставимы с современными черными курильщиками [9, 20, 22].

Рудное тело Яман-Касы невелико по размерам по сравнению со многими месторождениями уральского типа. В нем сосредоточено 2300 тыс.т медно-цинково-колчеданной руды. Средний

химический состав руд следующий: Cu – 2.56 %, Zn – 5.56 %, S – 42.27 %, Au – 3.3 г/т, Ag – 33.5 г/т. Руды месторождения отличаются аномальными содержаниями теллура, достигающими в среднем 200–300 г/т. Главными минералами руд являются пирит, сфалерит, халькопирит и марказит. В незначительных количествах присутствуют галенит, борнит, ковеллин. Среди редких минералов обнаружены теннантит, тетраэдрит, голдфиллит, изокубанит, самородное золото, алтаит, штюцит-гессит, сальванит, калаверит, колорадоит, теллуровисмутит, волинскит, тетрадимит, теллуrowый кобальтин, бенлеонардит и самородный теллур [9, 15, 16, 20]. Важная особенность месторождения – отсутствие признаков метаморфизма руд [15, 16, 20], что является благоприятным условием для выявления первичных геохимических признаков.

Минералогическая зональность и результаты геохимического анализа сульфидов палеогидротермальных труб

К настоящему времени удалось собрать большую коллекцию палеогидротермальных труб на Яман-Касинском месторождении. Типизацию их целесообразно проводить по минеральному составу наружной оболочки. По преобладанию одного из сульфидов в наружной оболочке выделены «пиритовый», «марказитовый» и «сфалеритовый» типы. Анализ микроэлементов (Ag, Au, As, Sb, Pb, Bi, Mn, Tl) проведен в палеогидротермальных трубах трех типов, которые отличаются по минералогической зональности. Каждая труба состоит из трех главных зон: А – оболочка, В – инкрустация внутренней стенки трубы, С – заполнение осевого канала. Мощности зон в разных типах труб варьируют. Внутри каждой зоны можно выделить подзоны, характеризующиеся своей минеральной ассоциацией (табл. 2).

Трубка «пиритового» типа отличается хорошо развитой оболочкой, в которой наблюдаются несколько подзон: наружная (А1) мощностью 4 мм сложена ламинарным колломорфным пиритом, плавно переходящим в колломорфный почковидный пирит. К этой части трубы приурочены основные концентрации рассеянных элементов (Mn, Tl, As, Sb, Pb, Ag) (табл. 2, рис. 1). В средней подзоне (А2), обогащенной мышьяком, появляется ксеноморфный зернистый пирит. Внутренняя подзона (А3), в которой кубические кристаллы пирита сцементированы халькопиритом, обеднена рассеянными элементами. Зона В представляет собой инкрустацию внутренней стенки трубы друзовыми агрегатами халькопирита. В ее наружной части (В1) встречаются единичные кристаллы пирита. В средней части зоны (В2) халькопирит не содержит примесных

Таблица 2

Минералогическая и геохимическая характеристика палеогидротермальных труб месторождения Яман-Касы

Тип труб	Зоны	Подзоны	Типоморфные минералы	Геохимические особенности палеогидротермальных труб (содержания рассеянных элементов приведены в г/т)	
«пиритовый»	А	А1	Пирит колломорфный	Mn (760–1500)*; Tl (50–160); As (2500–4000); Sb (860–1100); Pb (4000–4500); Ag (99–130)	
		А2	Пирит массивный	As (3600–5600)	
		А3	Пирит эвгедральный, халькопирит	Незначительные содержания As (до 1500)	
	В	В1	Пирит, халькопирит	Подзоны обеднены микропримесями	
		В2	Халькопирит		
		В3	Халькопирит, сфалерит		As (2200–3700); Pb (850–1600); Sb (4300–6500); Ag (170–250)
С		Халькопирит, пирит (эвгедральный)	Очень низкие содержания микропримесей		
«марказитовый»	А	А1	Пирит (колломорфный), марказит	Mn (145–380); Ag (40–180); Pb (1600–5300); Au (20–111)	
		А2	Марказит, сфалерит		
		А3	Пирит (эвгедральный), сфалерит		Tl (4–18), As (818–1700), Pb (1122–1990)
	В	В1	Халькопирит, пирит (эвгедральный), сфалерит, теллуридовисмутовая минерализация	Tl (до 28) и As (до 6400); Bi (до 2700)	
		В2	Халькопирит	Подзона обеднена микропримесями	
		В3	Халькопирит, сфалерит, марказит, пирит	Bi (316–2200); Ag (65–500); Au (25–240)	
С		Сфалерит, халькопирит, марказит, кварц	Mn (103–190); Tl (7–22); As (4000–6800); Sb (1200–3400); Pb (4200–8300); Au (114–950); Ag (62–312)		
«сфалеритовый»	А	А1	Пирит (колломорфный), марказит	Mn (до 350), As (до 1300), Pb (до 6400)	
		А2	Сфалерит, кварц, пирит (фрамбоиды), марказит, галенит, теннантит		Ag (168–460)
		А3	Марказит, кварц, сфалерит		Mn (430–993), Pb (2300–4043), As (536–778), Au (9–12), Ag (103–228)
	В		Халькопирит, сфалерит, алтаит, галенит, самородное золото	Ag (до 1070) и Pb (до 9400)	
	С		Сфалерит, марказит, кварц	Mn (401–600), Pb (3665–4700), Ag (198–246), Au (44–66), Bi (180–465)	

Примечание: * – первая цифра соответствует среднему, вторая – максимальному значению содержания микроэлемента. Анализ рассеянных элементов был выполнен с помощью плазменного масс-спектрометрического лазерного анализа (LA-ICP-MS) (г. Хобарт, Тасманийский Университет, Австралия).

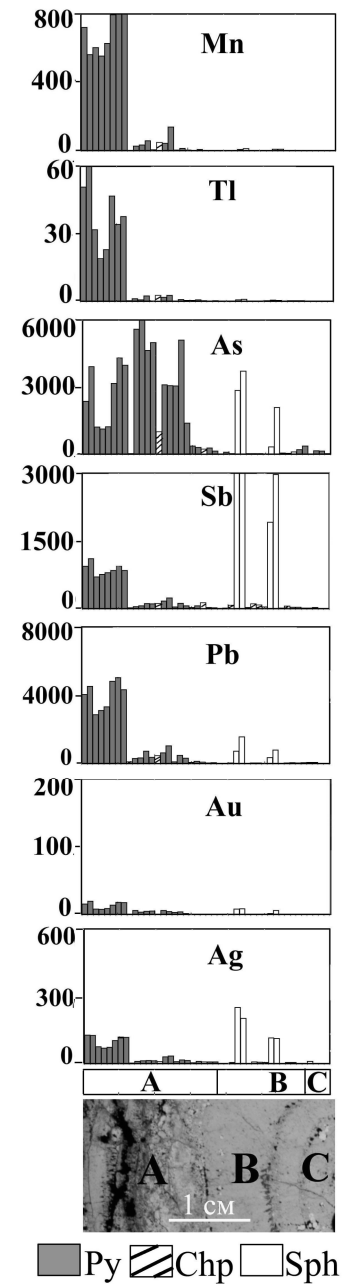


Рис. 1. Палеогидротермальная труба «пиритового» типа. Содержания рассеянных элементов приведены в г/т.

Py – пирит, Chp – халькопирит, Sph – сфалерит. Минералогические зоны: А – оболочка, В – инкрустация внутренней стенки трубы, С – заполнение осевого канала. Описание зон дано в тексте.

минералов. Эта часть трубы обеднена рассеянными элементами. «Всплески» содержаний некоторых микроэлементов (As, Pb, Sb, Ag) связаны с тонкими прослоями сфалерита, чередующимися с халькопиритовыми слоями. (см. табл. 2, рис. 1). Осевой канал (зона С) слабо развит и представлен халькопиритом, в котором встречаются кристаллы пирита.

Вторая палеогидротермальная труба относится к «марказитовому» типу. Наружная подзона оболочки (А1) меньшей мощности (2 мм) представлена ламинарным колломорфным пиритом, частично замещенным марказитом. В наружной и средней (А2) подзонах сконцентрированы Mn, Ag, Pb, появляется Au (см. табл. 2, рис. 2а). Их содержания значительно уступают содержаниям в колломорфном пирите труб первого типа. Внутренняя подзона оболочки (А3) очень узкая и представлена кубическими кристаллами пирита, сцементированными сфалеритом. Спорадически повышенные концентрации Tl и As наблюдаются на контакте с наружной частью халькопиритовой зоны (В1), где еще встречаются очень мелкие кристаллики пирита и вкрапленность марказита (см. табл. 2, рис. 2а). Здесь же обнаружены вклю-

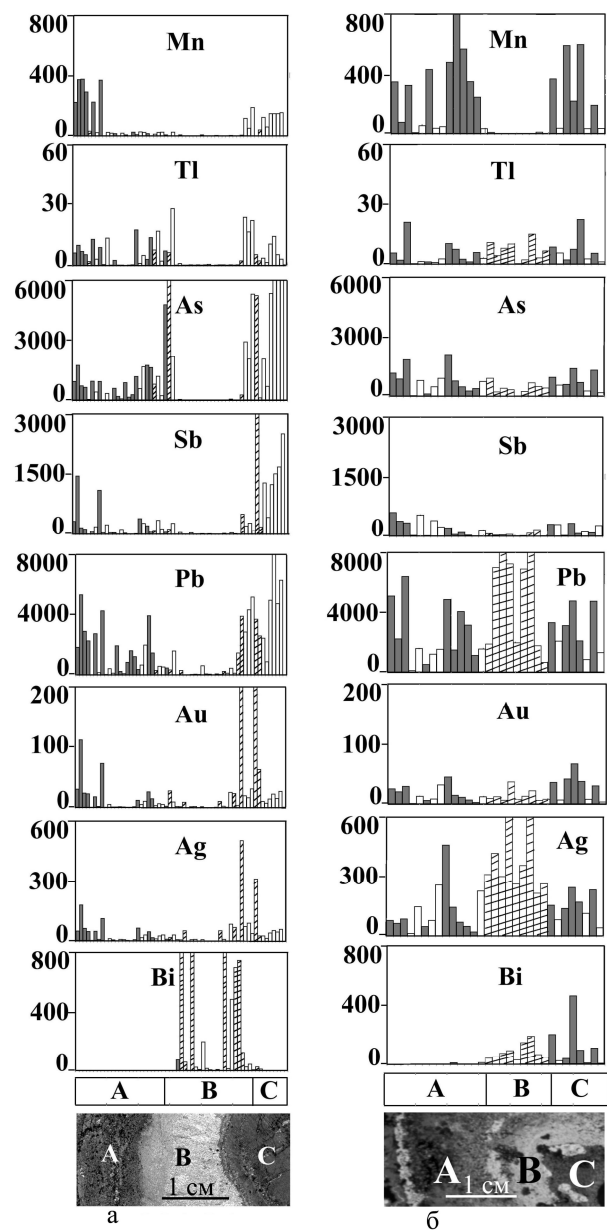


Рис. 2. Палеогидротермальные трубы «марказитового» (а) и «сфалеритового» типов. Условные обозначения см. на рис. 1.

чения кристаллов теллуровисмутита, ответственного за повышенные содержания Bi . В средней части зоны (B2), сложенной друзовидными агрегатами халькопирита, теллуровисмутитовая минерализация исчезает и встречается вновь во внутренней части зоны (B3), где появляются включения пирита, сфалерита и марказита, и на контакте с центральной зоной С. Наряду с повышенными содержаниями Bi , в халькопирите на границе зон В и С обнаруживаются аномальные концентрации Ag и Au . Сфалеритовый канал, в котором наблюдаются друзовидные кристаллы халькопирита, зерна марказита и выделения кварца, обогащен микроэлементами: Mn , Tl , As , Sb , Pb , Au , Ag . Содержание их в этой части трубы выше (кроме, Mn), чем в наружной оболочке (в отличие от «пиритовой» трубы) (см. табл. 2, рис. 2а).

Оболочка третьей палеогидротермальной трубы «сфалеритового» типа содержит несколько неравноценных по мощности подзон. Наружная подзона (A1) сложена тонким прослоем (до 1 мм) пирит-марказитового состава, обогащенным Mn , As , Pb (см. табл. 2, рис. 2б). В сфалерит-кварцевом цементе средней подзоны (A2), отличающейся повышенными содержаниями Ag , встречаются фрамбоиды пирита разного размера, сферические агрегаты марказита, мелкие зерна халькопирита, редкие выделения галенита и рассеянная вкрапленность теннантита. Марказитовые сферы, «плавающие» в кварцевом цементе (подзона A3), обогащены Mn , Pb , As , Au , Ag (см. табл. 2, рис. 2б). Халькопиритовая зона В, которая по мощности уступает зоне А, отличается от аналогичных зон первого и второго типов труб появлением обильного сфалерита. В ассоциации с пиритом и марказитом обнаружены алтаит, галенит и самородное золото. В этой зоне наблюдаются наибольшие содержания Ag и Pb . Осевой канал трубы (зона С) состоит из сфалерита, содержащим очень мелкие и крупные, видимые невооруженным глазом, зерна марказита. Интерстиции между сфалеритом заполняет кварц. В зернах марказита концентрируются Mn , Pb , Ag , Au и Bi (см. табл. 2, рис. 2б). В отличие от предыдущих типов труб, Tl встречается во всех зонах, но в малых количествах.

Обсуждение

Наиболее высокие значения содержаний **марганца** характерны для колломорфного пирита из наружной зоны труб и, в меньшей степени, для сфалерита и марказита из осевого канала. Гидротермальный халькопирит, инкрустирующий внутреннюю стенку трубы обеденен марганцем. Обогащение марганцем – характерная черта ранних колломорфных пиритов, образовавшихся с

массовым выпадением сульфидов на морское дно при формировании многих колчеданных месторождений [4]. Марганец, один из главных элементов гидротермальных флюидов черных курильщицков, обычно теряет свою подвижность в окислительной субщелочной среде, характерной для морской воды [14]. Вероятно, Mn осаждался из гидротермальных растворов совместно с колломорфным пиритом в виде гидрооксидных фаз в окислительной среде, создаваемой океанической водой. Более восстановительные условия должны были быть в осевом канале трубы при отложении сфалерита. Значительная часть Mn может входить в состав сфалерита в виде изоморфной примеси. В природе установлен изоморфный ряд твердых растворов ZnS-MnS с содержаниями Mn до 6 мас. %. [3]. Однако, резко восстановительные высокотемпературные среды, при которых формировалась халькопиритовая инкрустация трубы, очевидно были неблагоприятны для фиксации Mn. Наиболее благоприятными для фиксации Mn, по-видимому, являлись более низкотемпературные и более окислительные среды, характерные, например, для диагенетической стадии формирования псевдоморфного халькопирита, замещавшего колломорфный пирит [10].

Подобно марганцу, **таллий** концентрируется в колломорфном пирите, развитом в оболочке труб. Значительно меньшие концентрации Tl сосредоточены в сфалерите и в марказите из осевого канала. В природе повышенные содержания Tl типичны для низкотемпературных сульфидов железа и цинка [1]. Формы вхождения таллия в пирите и сфалерите не установлены. Постоянным носителем небольших количеств таллия является галенит [6]. Возможно, присутствием мелких включений галенита можно объяснить наличие Tl в халькопиритовой зоне «сфалеритовой» трубы. При слабо восстановительных условиях Tl ассоциирует с сульфидами и сульфосолями многих элементов (Ag, Bi, Mo, V, Cu, Fe, Zn, Pb, As, Sb, Se). В окислительной, щелочной обстановке таллий переходит в трехвалентную форму и концентрируется обычно совместно с оксидами железа и марганца [1].

Определенное сходство наблюдается в распределении **мышьяка** и **сурьмы**. Колломорфный пирит наружной части трубы также обогащен этими элементами. Обычно считается, что основное количество As заключено в пирите [7]. Повышенные содержания As особенно характерны для марказита, прошедшего коллоидальную стадию» [3]. Однако, для некоторых подзон очевидно, что совместное появление этих элементов связано с общим минералом-носителем – теннантитом, который в виде мельчайших включений развит в сфалерите из оболочки и осевого канала труб.

Значительные количества Sb в виде микроминеральных включений могут присутствовать в галените (до n %) [6]. Поливалентность определяет большое влияние окислительно-восстановительных условий на миграцию As и Sb. Для As характерна миграция в составе гидротерм, из которых осаждаются сульфиды и сульфосоли, содержащие As. Очевидно, сурьма также обычно привносится гидротермальными растворами [12].

Свинец в палеогидротермальных трубах развит повсеместно, однако наиболее высокие его содержания наблюдаются в сфалеритовом и кварц-сфалеритовом канале, где распространены мельчайшие включения теннантита (содержащего свинец в качестве примеси) и зерна галенита. Кроме того, колломорфный пирит из оболочки труб также является концентратором свинца: Для пирита гидротермального генезиса отмечается более высокое содержание Pb наряду с Cu, Zn, As [13]. В «сфалеритовой» трубе повышенные концентрации свинца обнаружены в халькопирите внутренней инкрустации труб – это можно объяснить наличием зерен галенита и алтаита.

Распространение **серебра** сходно с распределением свинца и это не удивительно, так как серебро входит в решетку галенита [7]. В колломорфном пирите оболочки трубы, сфалерите и марказите из канала серебро может встречаться как самородное в виде ультрамикроскопических зерен, находящихся ниже разрешающей способности оптических микроскопов. В халькопиритах внутренней инкрустации труб в местах развития теллуридов наблюдаются повышенные содержания серебра, содержащиеся в гессите, сиваните и вольтинските [8]. В сульфидных трубах на 13° с. ш. и 21° с. ш. ВТП (Восточно-Тихоокеанское поднятие) наибольшие его концентрации наблюдаются в наружной части халькопиритовой стенки труб [23]. Вследствие отсутствия самостоятельной фазы серебра (акантита) было сделано предположение, что Ag, транспортировавшееся в виде дихлоркомплекса ($AgCl_2^-$), было недонасыщенным относительно акантита во время охлаждения и смешивания гидротермального флюида с морской водой.

Содержание **золота** в палеогидротермальных трубах «пиритового» типа невысокое. В «марказитовой» трубе основным носителем золота является сиванит [9]. В халькопирите внутренней части некоторых «сфалеритовых» труб обнаружены рассеянные скопления самородного золота в ассоциации с галенитом и кристаллами пирита. Максимальные содержания золота, так же как и серебра, приурочены к зоне перехода халькопиритовой инкрустации к осевому каналу трубы, заполненному сфалеритом. Очевид-

но, эта зона характеризует определенную границу перехода от высокотемпературных резко восстановительных условий к средне-температурным менее восстановительным условиям. Формы вхождения золота в колломорфном пирите не установлены.

В «пиритовой» трубе **висмут** практически не содержится. Повышенные концентрации Bi наблюдаются в халькопирите внутренней инкрустации труб (реже в переходной к каналу зоне) и связаны с присутствием теллуровисмутита [20] и вольтинскита [8]. Во внутренней части оболочки и в осевом канале трубы висмут концентрируется в галените. Другие минералы этих зон характеризуются пониженными содержаниями этого элемента. Э. Ф. Минцер считает, что наиболее приемлемым объяснением наличия Bi в галените является изоморфизм по схеме $2\text{Pb} \leftrightarrow 2\text{AgBi}$ [6]. Отсутствие корреляции висмута с мышьяком и сурьмой указывает на малую вероятность обнаружения сульфосолей этого элемента в палеогидротермальных трубах месторождения Яман-Касы. Однако, в марказите из канала «сфалеритовой» трубы наряду с повышенными содержаниями Bi наблюдаются повышенные содержания As , что делает поиски висмутсодержащих сульфосолей не безнадежными.

Заключение

В результате исследования палеогидротермальных труб с помощью плазменного масс-спектрометрического лазерного микроанализа (LA-ICP-MS) выделены две основные области концентрации рассеянных элементов. Первая область, обогащенная Mn , Tl , As , Pb , Ag , сосредоточена в наружной колломорфной пиритовой оболочке и особенно характерна для трубы «пиритового» типа. Предполагается, что появление высоких содержаний этих элементов обусловлено лавинным осаждением коллоидных сульфидов из концентрированных высокотемпературных гидротерм на поверхности трубы в низкотемпературной окислительной обстановке, создаваемой океанической водой. По направлению к внутренней части трубы с увеличением степени перекристаллизации колломорфного пирита эти элементы исчезают (зона «рафинирования» сульфидов). Вторая область, находящаяся в осевом канале труб, содержит повышенные концентрации Mn , Tl , As , Pb , Sb и характерна для «марказитовой» и «сфалеритовой» типов труб. Аномальные содержания Au и Ag наблюдаются как в осевом канале, так и в переходной от халькопиритовой к каналу зоне и, по-видимому, характеризуют определенный физико-химический барьер, связанный с переходом высокотемпературных резко восстановительных условий минералообразования в среднетемпературную

менее восстановительную среду. Высокотемпературный гидротермальный халькопирит, инкрустирующий внутреннюю стенку трубы, оказывается наиболее неблагоприятным для концентрации рассеянных элементов. Однако, часть рассеянных элементов (Pb, Au, Ag) может концентрироваться и в центральной халькопиритовой зоне, в которой при наличии теллурической минерализации встречаются повышенные концентрации Bi.

В целом, выявленные закономерности объясняются вариациями температур и окислительно-восстановительного потенциала среды минералообразования при взаимодействии труб с гидротермальными флюидами и морской водой.

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ (проект 02-05-64821) и ФЦП «Интеграция» (проект П-0035).

Литература

1. Баранов Ю. Е., Иванов В. В. Таллий // Металлы в осадочных толщах. Благородные металлы. Радиоактивные, рассеянные и редкоземельные элементы. М.: Наука, 1966. С. 206–228.
2. Вулканизм Южного Урала / Серавкин И. Б., Косарев А. М., Салихов Д. Н. и др. М.: Наука, 1992. 197 с.
3. Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1975. С. 57–59.
4. Еремин Н. И. Дифференциация вулканогенного сульфидного оруденения. М.: Изд-во МГУ, 1983. 256 с.
5. Зайков В. В., Шадлун Т. Н., Масленников В. В., Бортников Н. С. Сульфидная залежь Яман-Касы (Южный Урал) – руины древнего «черного курильщика» на дне Уральского палеоокеана // Геол. рудн. месторождений, 1995. Т. 37. № 6. С. 511–529.
6. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. Т. 3. М.: Недра, 1996. 352 с.
7. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. Т. 5. М.: Недра, 1996. 576 с.
8. Масленников В. В. Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 1999. 348 с.
9. Масленников В. В., Херрингтон Р., Буслаев Ф. П., Стенли К. Самородный теллур, теллуриды и сульфотеллуриды в сульфидных трубах «черного курильщика» Яман-Касинского медно-цинково-колчеданного месторождения // Уральский минерал. сборник. № 7. Миасс: ИМин, 1997. С. 53–68.
10. Масленникова С. П. Mn, Bi и Sn в халькопирите палеогидротермальных труб медно-цинково-колчеданного месторождения Яман-Касы (Южный Урал) // Екатеринбург: УГГГА, 2002. http://www.usmga.ru/min_school/2002/tes2002/Maslennikova.htm.
11. Масленникова С. П., Масленников В. В. Минералогическая и скрытая геохимическая зональность барит-полиметаллической палеогидротермальной трубы из медно-цинкового колчеданного месторождения

Яман-Касы (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2001. Миасс: ИМин, 2001. С. 143–149.

12. *Перельман А. И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. С. 454–455.

13. Типоморфизм минералов. Справочник. М.: Недра, 1989. 357 с.

14. *Чернышов Л. В., Иванова Г. Ф. и Гелетий В. Ф.* К геохимии марганца в гидротермальном процессе // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 171–181.

15. *Шадлун Т. Н.* О колломорфных структурах руд месторождения Яман-Касы на Южном Урале // Зап. ВМО, 1942. № 3–4. С. 151–159.

16. *Шадлун Т. Н.* О некоторых сростаниях сульфидов, характерных для современных океанических и древних колчеданных руд // Геол. рудн. месторождений. 1991. № 4. С. 110–117.

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

18. *Graham U. M., Bluth G. J., Ohmoto H.* Sulfide-sulfate chimneys on the East Pacific Rise, 11° and 13° N latitude. Part 1: Mineralogy and Paragenesis // Can. Mineral., 1988. V. 26. Pp. 487–504.

19. *Haymon R. M.* Growth history of hydrothermal black smoker // Nature, 1983. V. 301. Pp. 695–698.

20. *Herrington R. J., Maslennikov V. V., Spiro B., Zaykov V. V., Little C. T.* Ancient vent chimney structures in the Silurian massive sulphides of the Urals // Modern Ocean Floor Processes and the Geol. Records, 1998. V. 148. Pp. 241–257.

21. Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences. Principles and Applications (Ed. by P. Sylvester). Short Course Series. 2001. V. 29. 243 p.

22. *Little C. T. S., Herrington R., Maslennikov V. V., Morris N. J., Zaykov V. V.* Silurian high-temperature hydrothermal vent community from the Southern Urals, Russia // Nature, 1997. V.385. N 9. Pp. 3-6.

23. *Moss R., Scott S. D.* Silver in sulfide chimneys and mounds from 13° N and 21° N East Pacific Rise // Canad. Miner., 1996. V. 34. Pp. 697–716.

24. *Munche U., Blum N., Halbach P.* Mineralogical and geochemical features of sulfide chimneys from MESO zone, Central Indian Ridge // Chemical Geol., 1999. V. 155. Pp. 29–44.

