

МЕТОД МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ (LA-ICP-MS) ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ТИПОХИМИЗМА СУЛЬФИДОВ КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Масленников В.В.^{1,2}, Масленникова С.П.¹, Целуйко А.С.², Гладков А.Г.¹

¹ – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, mas@mineralogy.ru

² – Южно-Уральский государственный университет

Выявление типохимизма сульфидов колчеданных месторождений имеет многолетнюю историю. Во многих работах, базирующихся на результатах изучения монофракций сульфидов в растворах или применении электронного и протонного микрозондов, а также лазерного спектрального анализа зерен, отмечалось, что каждый сульфид характеризуется своими элементами-примесями, концентрации которых во многом зависят от условий минералообразования. Однако эти перечисленные методы существенно уступают по чувствительности масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS или ЛА-ИСП-МС). С появлением ЛА-ИСП-МС стало возможным революционное развитие представлений о типохимизме сульфидов с содержаниями элементов-примесей составляющими мг/т. Воспроизводимость количественных результатов анализа для большинства элементов-примесей в сульфидах подтверждена специализированными работами [Danyushevskiy et al., 2011].

Применение лазера позволяет проводить анализ *in situ* в шлифах и аншлифах без предварительного трудоемкого растворения материала. Лазерный микропробоотборник предназначен для абляции твердого вещества в заданной точке (линии, площади). “Молекулярный газ” доставляется в потоке аргона или другого инертного газа к плазме масс-спектрометра (HP-4500) одновременно с воздействием лазера. Стандартные условия применения прибора: диаметр пучка лазера Nd-YAG 35-50 мкм, длина волны лазерного луча 213 нм, продолжительность одного импульса 5–10 нс, время регистрации сигналов 90 с, частота импульсов 10 Гц, плотность луча 3–4 Дж/см², диаметр луча 40-80 мкм, глубина сверления 100 мкм. Характер тренда импульсов позволяет судить о форме вхождения химического элемента: гладкий тренд свидетельствует об изоморфном вхождении элемента в структуру минерала или о равномерном распределении наночастиц. Локальные пики указывают на наличие микровключений и относительно крупных одиночных нановключений других минералов.

Авторами прибор использовался в основном для количественного определения содержаний микроэлементов в пирите, пирротине, марказите, халькопирите, изокубаните, сфалерите, борните, дигените и теллуридах. Анализ выполнялся на 20-25 элементов: Ti, V, Mn, Co, Ni, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Au, Tl, Pb, Bi, Te, Se, W, Zr, U, Th, La, Cr др. Производительность метода – 20-25 анализов в час. В идеальных случаях перед проведением количественных точечных анализов составлялись «карты» распределения элементов-примесей. Оптимальное время получения карты распределения 30-40 химических элементов на площади 1 см² составляет 5-6 часов.

В наших исследованиях метод ЛА-ИСП-МС в основном применялся для изучения геохимической зональности труб современных и древних “черных курильщиков” и определения на этой основе особенностей гидротермально-осадочной дифференциации элементов-примесей [Масленникова, Масленников, 2007; Maslennikov et al., 2009]. Например, установлено, что колломорфный пирит, образующий оболочки труб, по сравнению с другими разновидностями пирита, характеризуется повышенными содержаниями большинства из проанализированных элементов-примесей: Mn, Tl, Pb, Ni, Au, Ag, As, Sb, за исключением Se. Сфалерит, как в оболочках, так и в каналах труб, традиционно концентрирует Cd, Mn и Fe, иногда Co и Hg как изоморфные примеси, а также Cu, Pb, As и Sb в виде включений сульфидов и сульфосолей. Для высокотемпературного

халькопирита, выросшего на внутренние стенки труб, типичными элементами-примесями являются Se, Sn, Te, Bi, Co, Au и Ag. Низкотемпературный халькопирит наследует от замещенного им колломорфного пирита низкие содержания Se и повышенные – Mn и Tl.

Концентрации элементов-примесей в сульфидах изменяются в ряду колчеданоносных формаций: от ультрамафитовых к базальтовым, риолит-базальтовым, базальт-риолитовым и риолит-дацитовым. В колломорфном пирите последовательно нарастают содержания As, Au, Sb, Tl, Pb, Bi и Ni. В эвгедральном пирите снижаются содержания Co и нарастают содержания Ni и Se. В сфалерите увеличиваются содержания Hg и Ag при заметном уменьшении содержаний Co и Fe. В этом же ряду, в халькопирите “черных курильщиков” снижается количество Se, Co и Te и возрастают содержания Bi, Ag, As, Sb, Pb. Общий тренд включает уменьшение содержаний Fe, Co, Se, Te при возрастании роли летучих компонентов (Sb, As, Au, Ag). Последняя закономерность объясняется также последовательностью кислотного выщелачивания породообразующих минералов-носителей при «созревании» подрудной гидротермально-метасоматической системы [Масленников, 2012].

Установлено, что дифференциация Se и Te в колчеданообразующей гидротермальной системе – процесс более сложный, чем простое выщелачивание их из вмещающих пород. Предполагается, что в недрах гидротермальной системы уменьшение содержаний H_2Te и H_2Se относительно H_2S может быть связано с их окислением при взаимодействии с морской водой. При окислении устойчивость этих соединений уменьшается в ряду $H_2S > H_2Se > H_2Te$. Этим объясняется снижение содержаний изоморфных Se^{2-} и Te^{2-} в халькопирите в ряду от черных “курильщиков” к серым и мерцающим разновидностям в соответствии с усилением влияния морской воды [Maslennikov et al., 2009]. Очевидно, уменьшение содержаний Se в халькопирите “черных курильщиков” в пределах выделенного нами формационного ряда, связано с нарастанием степени окисления H_2Se по мере сокращения относительных объемов ультрамафитов и базальтов, а также углеродистых алевропелитов – горных пород, буферирующих окислительное воздействие морской воды. Появление теллуридов в халькопирите и сфалерите “черных и серых курильщиков” или концентрация теллура в пирите связаны с нарастанием фугитивности Te_2 по мере увеличения объемов кислых вулканитов. В “курильщиках”, залегающих на риолит-дацитовых комплексах, доминируют микровключения блеклых руд, содержащих Te^{4+} .

Богатую информацию о геохимической эволюции дает применение ЛА-ИСП-МС при изучении элементов-примесей в обломочных сульфидных отложениях и в продуктах их диагенетического преобразования – пиритовых конкрециях. Примерами могут служить Сафьяновское и Артемьевское колчеданные месторождения, залегающие среди риолитов и углеродистых алевропелитов. Алевропелиты содержат обильные пиритовые конкреции.

На Сафьяновском медно-цинково-колчеданном месторождении (Средний Урал), преобразования которого достигли стадии мезокатагенеза, конкреции фрамбоидального пирита, встречающиеся в сульфидных турбидитах, сходны по высоким содержаниям элементов-примесей с обломками агрегатов фрамбоидов (г/т): Au (0.7–23), V (3–138), Se (1.4–659), Mo (22–344), Ag (12–1375), Te (0.1–12), Ba (0.7–3416) и U (0.05–8.8). Конкреции тонкозернистого пирита характеризуются повышенными содержаниями Au (2–14 г/т), V (7–153 г/т), Ag (127–508 г/т), Pb (0.1–2 мас. %), Bi (15–159 г/т), U (0.1–0.6 г/т), Mo (1.7–67 г/т). Конкреции, сложенные радиальным, ангедральным и субгедральным крупнозернистым пиритом, содержат гораздо меньше элементов-примесей по сравнению с конкрециями, сложенными фрамбоидальным и тонкозернистым пиритом: Au (0.4–2.9 г/т), Ag (2–117 г/т), Te (0.03–0.4 г/т), V (0.4–3.1 г/т), Mo (0.7–16 г/т), Pb (31–380 г/т), U (0.001–0.013 г/т) и Ba (0.07–0.79 г/т). Содержания элементов-примесей в пиритовых конкрециях находятся в зависимости от состава вмещающей осадочной матрицы. Пиритовые конкреции, находящиеся в вулканомиктовых песчаниках, обеднены Au (0.4–0.8 г/т) по сравнению с аналогичными конкрециями, встречающимися в сульфидных песчаниках. Напротив, в аналогичных зернистых конкрециях пирита, присутствующих в черных сланцах, определены крайне высокие сильно варьирующие содержания Au (2–132 г/т), Ag (40–5675 г/т), Mo (22–

389 г/т), Sb (от 242 до 1796 г/т), Ni (от 40 до 1439 г/т). Максимальные содержания элементов-примесей отмечаются в реликтовых тонкозернистых участках конкреционного пирита. Содержания As (0.1–0.4 мас. %) во всех разновидностях пиритовых конкреций оказались близкими.

На Артемьевском колчеданно-полиметаллическом месторождении (Рудный Алтай) преобразования достигли стадий метагенеза или раннего зеленокаменного метаморфизма, без признаков существенных деформаций и преобразований фрагментов труб “серых курильщиков”. Конкреции фрамбоидального пирита, заключенные в углеродистых алевропелитах, частично заместились пирротином с формированием более поздних агрегатов субгедральных кристаллов пирита, арсенопирита и выделением стибнидов никеля. Фрамбоидальный пирит содержит значительные количества элементов-примесей (г/т): Au (1–2.7), Ag (13–48), As (0.5–1.5 мас. %) и Ba (14–110). В зернистом пирите содержания большинства элементов на порядок ниже по сравнению с фрамбоидальным пиритом. Пирротин характеризуется низкими содержаниями Au (0.01 г/т), Ag (3–4 г/т) и большинства других элементов-примесей. Повышенные содержания Ni, As и Sb, очевидно, связаны с микроструктурами арсенопирита и стибнидов Ni. Тренды ЛА-ИСП-МС-импульсов указывают на микровключения самородного золота в субгедральном пирите, нарощем на раннедиагенетические конкреции. Содержание Au в нем варьирует от 0.01 до 6.7 г/т. В гиалокластогенных песчаниках и алевропелитах, обедненной углеродистой составляющей, содержания золота и других элементов, за исключением Ti, крайне низкие.

Предполагается, что органические илы как на Сафьяновском, так и на Артемьевском месторождениях обеспечивали благоприятные условия для концентрации большинства элементов-примесей в диагенетическом пирите, а растворявшиеся сульфидные рудокластиты служили источником вещества для конкреций. Процессы растворения сульфидов или их пирротинизации приводили к ремобилизации химических элементов, входящих в состав конкреций. Эти процессы обеспечили последующее метаморфогенно-гидротермальное образование самородного золота, арсенопирита и стибнидов никеля. Подобный процесс описан ранее как основной механизм формирования золоторудных месторождений в черных сланцах [Large et al., 2011].

Работы выполнялись по программе Президиума РАН № 17 (№ 09-П-5-1023). Авторы благодарят профессоров Р.Р. Ларжа и Л.В. Данюшевского за предоставленную возможность выполнить анализы ЛА-ИСП-МС в Университете Тасмании.

Литература

1. Масленников В.В. Морфогенетические типы колчеданных залежей как отражение режимов вулканизма // Литосфера. 2012. № 5. С. 96-113.
2. Масленникова С. П., Масленников В.В. Сульфидные трубы палеозойских “черных курильщиков” (на примере Урала). Екатеринбург-Миасс: УрО РАН, 2007. 312 с.
3. Danyushevskiy L., Robinson P., Gilbert S., Norman M., Large R., McGoldrick P., Shelley M. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standart development and consideration of matrix effect. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. 2011. V. 11. P. 51-60.
4. Large R.R., Bull S.W., Maslennikov V.V. A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits // *Economic Geology*. 2011. V. 106. P. 331-358.
5. Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevskiy 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. V. 104. P. 1111-1141.