

УДК 553.435:549.3(470.5)

DOI: 10.24930/1681-9004-2022-22-2-179-199

Диагенез обломочных руд Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения (Южный Урал): минералого-геохимические данные и термодинамическое моделирование

И. Ю. Мелекесцева, В. В. Масленников, Г. А. Третьяков

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, 456317, Челябинская обл., г. Миасс, e-mail: melekestseva-irina@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.07.2021 г., принята к печати 30.11.2021 г.

Объект исследования. Преобразованные обломочные руды Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения, залегающего в серпентинитах Главного Уральского разлома. **Материалы и методы.** Исследованы текстуры и структуры руд, методом LA ICP MS определены содержания элементов-примесей в сульфидах и оксидах, в программе Selektor проведено физико-химическое моделирование диагенетического образования аксессуарных арсенидов. **Результаты.** Обломочные руды представлены преобразованными гравелитами, содержащими угловатые и округлые обломки серпентинитов, сульфидов и хромита в псаммитовой матрице такого же минерального состава. Гидротермальные минералы в обломках не сохранились; они замещены кристаллическим пиритом-2, пористым пиритом-3, ксеноморфным пиритом-4, пирротин, халькопиритом, магнетитом. Халькопирит и магнетит замещают все сульфиды, сульфиды арсенидов, хромит, а также нерудные минералы. Хромит присутствует в серпентинитовых обломках и представлен отдельными обломками кристаллов. В матрице наблюдаются идиоморфные кристаллы кобальтина с включениями никелина, герсдорфита и самородного золота. Кристаллический пирит-2 характеризуется повышенными содержаниями Mn, Co, Ni, Cu и Zn. Пористый пирит-3 содержит повышенные концентрации Co, Cu и Se. Ксеноморфный пирит-4 обогащен большинством элементов-примесей по сравнению с другими сульфидами и другими генерациями пирита. Халькопирит характеризуется повышенными содержаниями Zn и Se. Пирротин содержит самые высокие концентрации Ni (1770 г/т) и повышенные – Co (407 г/т). **Выводы.** Главные элементы-примеси руд месторождения (Co и Ni), а также Cu, Zn и Mn присутствуют не только в сульфидах, но и в оксидах: хромит содержит Zn и Ni, а магнетит – Mn и Cu. Селен содержится в сопоставимых количествах во всех сульфидах. Теллур главным образом концентрируется в пирите-4. По сравнению с другими колчеданными месторождениями серпентинит-сульфидные гравелиты Ишкининского месторождения были преобразованы не выше стадии диагенеза. Диагенетическое преобразование обломочных руд привело к формированию аутигенных кобальтина, герсдорфита, никелина и самородного золота в результате высвобождения элементов-примесей из первичных гидротермальных сульфидов, что отразилось на общем низком уровне содержания элементов-примесей в позднедиагенетических минералах. Термодинамическое моделирование показало возможность образования As-содержащих фаз (в частности, никелина) при температурах до 200°C и ниже.

Ключевые слова: сульфиды, пирит, пирротин, халькопирит, оксиды, магнетит, хромит, элементы-примеси, физико-химическое моделирование, Ишкининское месторождение, Главный Уральский разлом, Южный Урал

Источник финансирования

Исследования выполнены в рамках государственной бюджетной темы № АААА-А18-118060890054-0

Diagenesis of clastic ores of the Ishkinino Co-bearing massive sulfide deposit (Southern Urals): Mineralogical-geochemical data and thermodynamic modeling

Irina Yu. Melekestseva, Valery V. Maslennikov, Gennady A. Tret'yakov

Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS, Miass town, Chelyabinsk region 456317, Russia, e-mail: melekestseva-irina@yandex.ru

Received 23.07.2021, accepted 30.11.2021

Для цитирования: Мелекесцева И.Ю., Масленников В.В., Третьяков Г.А. (2022) Диагенез обломочных руд Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения (Южный Урал): минералого-геохимические данные и термодинамическое моделирование. *Литосфера*, 22(2), 179-199. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-2-179-199>

For citation: Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A. (2022) Diagenesis of clastic ores of the Ishkinino Co-bearing massive sulfide deposit (Southern Urals): Mineralogical-geochemical data and thermodynamic modeling. *Lithosphere (Russia)*, 22(2), 179-199. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-2-179-199>

© И.Ю. Мелекесцева, В.В. Масленников, Г.А. Третьяков, 2022

Research subject. The transformed clastic ores (ore diagenites) of the Ishkinino Co-bearing massive sulfide deposit hosted by serpentinites of the Main Uralian Fault Zone. **Materials and methods.** The structures and textures of the ores were studied. The trace element contents of sulfides and oxides were determined using LA ICP MS. The physical and chemical modeling of the diagenetic formation of accessory As minerals was conducted using the Selektor program package. **Results.** The clastic ores are transformed gravelites with angular and rounded clasts of serpentinites, sulfides and chromite in the psammitic matrix of the same mineral composition. No hydrothermal minerals remain in gravelites; they are replaced by crystalline pyrite-2, porous pyrite-3, anhedral pyrite-4, pyrrhotite, chalcopyrite and magnetite. Chalcopyrite and magnetite replace all sulfides, sulfarsenides, chromite and gangue minerals. Chromite occurs as fragmented crystals or inclusions into serpentinite clasts. The matrix hosts euhedral cobaltite crystals with nickeline, gersdorffite and native gold inclusions. Crystalline pyrite-2 is characterized by higher Mn, Co, Ni, Cu and Zn contents. Porous pyrite-3 exhibits higher Co, Cu and Se contents. Anhedral pyrite-4 is enriched in most trace element contents in comparison with other sulfides and pyrite generations. Chalcopyrite is characterized by higher contents of Zn and Se. Pyrrhotite contains the highest Ni and higher Co contents. **Conclusions.** The main trace elements in the ores of the deposit (Co and Ni), as well as Cu, Zn and Mn, are hosted not only in sulfides, but also in oxides. Thus, chromite contains Zn and Ni, while magnetite contains Mn and Cu. Selenium occurs in all sulfides in similar quantities. Tellurium is mostly concentrated in pyrite-4. A comparative analysis of our results with those reported on other massive sulfide deposits showed that the serpentinite-sulfide gravelites of the Ishkinino deposit had been intensely transformed during diagenesis, which resulted in low trace element contents in diagenetic sulfides. The diagenetic alteration of clastic ores led to the formation of authigenic cobaltite, gersdorffite, nickeline and native gold as a result of trace element release from primary hydrothermal minerals. Thermodynamic modeling showed the possibility of formation of As-bearing minerals (in particular, nickeline) at temperatures of 200°C and below.

Keywords: sulfides, pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, oxides, magnetite, chromite, trace elements, physical and chemical modeling, Ishkinino deposit, Main Uralian fault, South Urals

Funding information

This work was supported by the state contract No. AAAA-A18-118060890054-0

Acknowledgments

The authors are grateful to R. Large and L. Danyushevsky for the possibility of analytical works, [S.P. Maslennikova] for recalculation of LA ICP MS analyses, N.R. Ayupova and N.P. Safina for discussion the results. The authors express their appreciation to the anonymous reviewer for valuable criticism, which allowed us to improve the manuscript.

ВВЕДЕНИЕ

Многие колчеданные месторождения представляют собой рудокластические залежи с реликтами гидротермальных построек либо преобразованные пластообразные или лентовидные тела с преобладанием мелкообломочных рудокластитов и продуктов их придонного преобразования (Масленников, 2012). В последнее время при изучении колчеданных месторождений больше внимания уделяется изучению постседиментационных преобразований обломочных руд (Maslennikov et al., 2019; Аюпова и др., 2019; Safina et al., 2020; Мелекесцева и др., 2020). Диа- и катагенетические процессы изменяют минеральный и геохимический состав обломочных руд, ведут к образованию разнообразной аутигенной минерализации и перераспределению элементов-примесей (ЭП) между минералами. Изучение распределения ЭП в сульфидах колчеданных месторождений крайне важно, поскольку сульфиды часто концентрируют в себе полезные попутные компоненты (Au, Ag, Co, Te, Se и т.д.). Нередко ЭП мешают успешному обогащению руд, а некоторые теряются в отходах производства и хвостохранилищах, поэтому определение формы их нахождения в сульфидах необходимо для разработки эффективных методов их извлечения из колчеданных руд. Кроме того, полезные ЭП могут быть сконцентрированы не только в сульфидах, но и в других мине-

ралах колчеданных руд, что также может снижать степень их извлечения.

Ранее нами были изучены минералого-геохимические особенности сульфидов обломочных руд Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения на Южном Урале (Мелекесцева и др., 2020). Настоящая работа продолжает исследования месторождений этого типа и посвящена преобразованным обломочным рудам соседнего Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения, которые, помимо сульфидов, содержат хромит и магнетит (Зайков и др., 2009). Целью работы стало выяснение преобразований обломочных руд и перераспределения ЭП между минералами Ишкининского месторождения в результате диагенетических трансформаций на основе минералого-геохимических исследований и термодинамического моделирования.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ишкининское месторождение находится в пределах Оренбургской области на южном фланге зоны Главного Уральского разлома и приурочено к антиформе из тектонических пластин, сложенных серпентинитами, вулканитами и кремнями (рис. 1, 2) (Зайков и др., 2009). Рудные зоны располагаются на крыльях и в центре серпентинитовой пла-

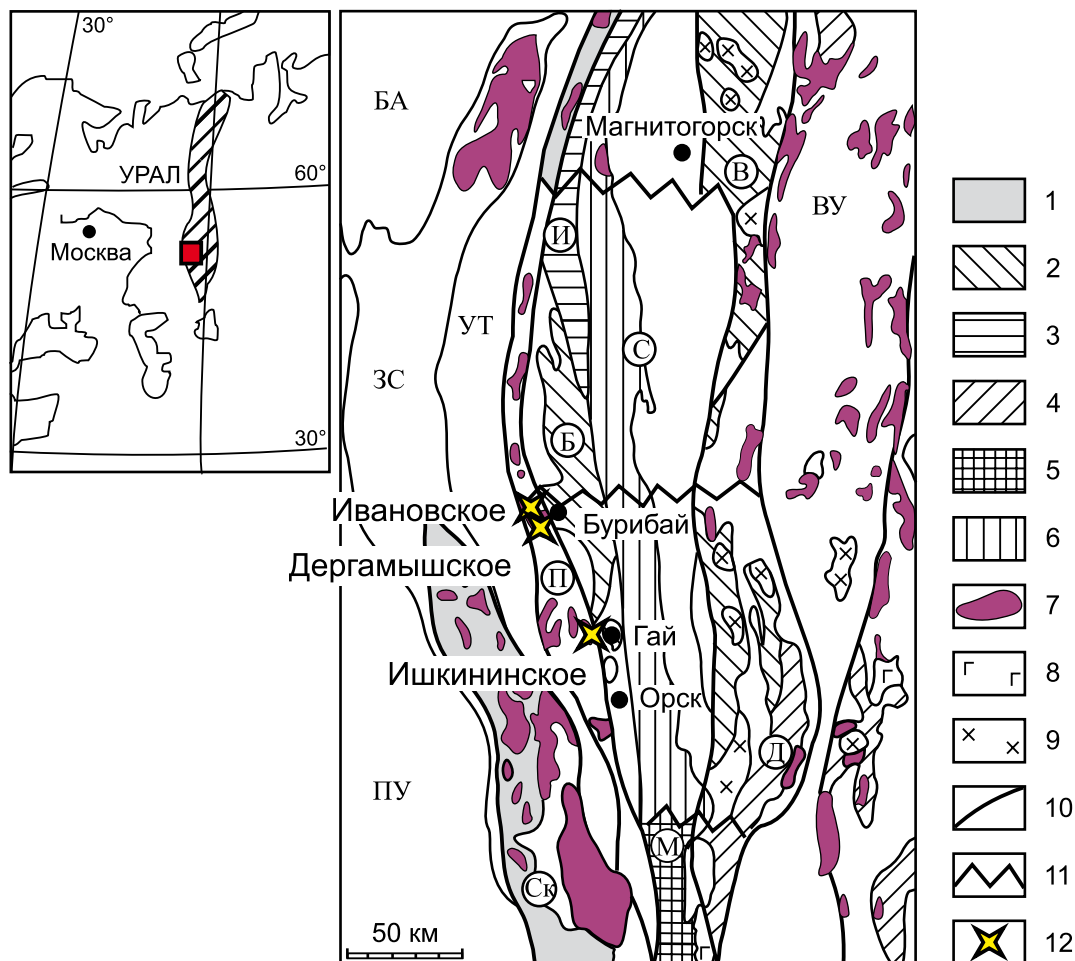


Рис. 1. Положение кобальт-медноколчеданных месторождений на схеме палеовулканологического районирования Южного Урала, по (Зайков, 2006; Melekestseva et al., 2013) с упрощениями.

1 – океанические и островодужные базальты; 2 – островодужные базальты и риолиты, включая бониниты Баймак-Бурибайской зоны; 3 – островодужные базальты и андезитобазальты; 4 – островодужные базальты с подчиненным развитием андезитобазальтов и риолитов; 5 – базальты, андезиты, риолиты и вулканокластические и терригенные породы междугорного бассейна; 6 – базальты, андезиты, риолиты междугорного бассейна; 7 – серпентиниты, дуниты и гарцбургиты офиолитовых комплексов; 8 – габбро; 9 – тоналиты, плагиограниты, грандиориты; 10 – контуры тектоно-стратиграфических зон; 11 – скрытые поперечные дислокации; 12 – кобальт-медноколчеданные месторождения. Тектоно-стратиграфические зоны: Ск – Сакмарская, П – Присакмарская (Главный Уральский разлом), Б – Баймак-Бурибайская, И – Ирендыкская, М – Мугоджарская, С – Сибайская, В – Верхнеуральская, Д – Домбаровская, УТ – Урал-Тав, ВУ – Восточно-Уральская, БА – Башкирский мегантиклинорий, ЗС – Зилаирский синклиний, ПУ – Предуральский прогиб.

Fig. 1. Position of Co-bearing massive sulfide deposits on paleovolcanic scheme of the South Urals, simplified after (Zaikov, 2006; Melekestseva et al., 2013).

1 – Oceanic and island arc basalts; 2 – island arc basalts and rhyolites (with boninites of the Baimak-Buribai zone); 3 – island arc basalts and basaltic andesites; 4 – island arc basalts with subordinate andesite-basalts and rhyolites; 5 – basalts, andesites, rhyolites and volcanoclastic and terrigenous rocks (inter-arc basin); 6 – basalts, andesites and rhyolites (inter-arc basin); 7 – serpentinites, dunites and harzburgites of ophiolitic complexes; 8 – gabbro; 9 – tonalites, plagiogranites, granodiorites; 10 – contour of tectono-stratigraphic zones; 11 – hidden transverse dislocation; 12 – Co-bearing massive sulfide deposits. Tectono-stratigraphic zones: Ск – Sakmara zone, П – Prisakmara (Main Urals Fault), Б – Baimak-Buribai, И – Irendyk, М – Mugodzhary, С – Sibai, В – Verkhneural, Д – Dombrovka, УТ – Ural-Tau, ВУ – East-Uralian, БА – Bashkirian anticlinorium, ЗС – Zilair sinclinorium, ПУ – Cis-Uralian trough.

стины и сопровождаются карбонатными и тальк-карбонатными апосерпентинитовыми метасоматитами.

Нижняя пластина залегает в ядре антиформы на глубине 300–700 м и слагает тектонические блоки

в северной части рудного поля, разделенные серпентинитовыми протрузиями (см. рис. 2). Пластина сложена базальтами, кремнистыми и углеродистыми сланцами сакмарской свиты и небольшими телами серпентинитов. Средняя пластина пред-

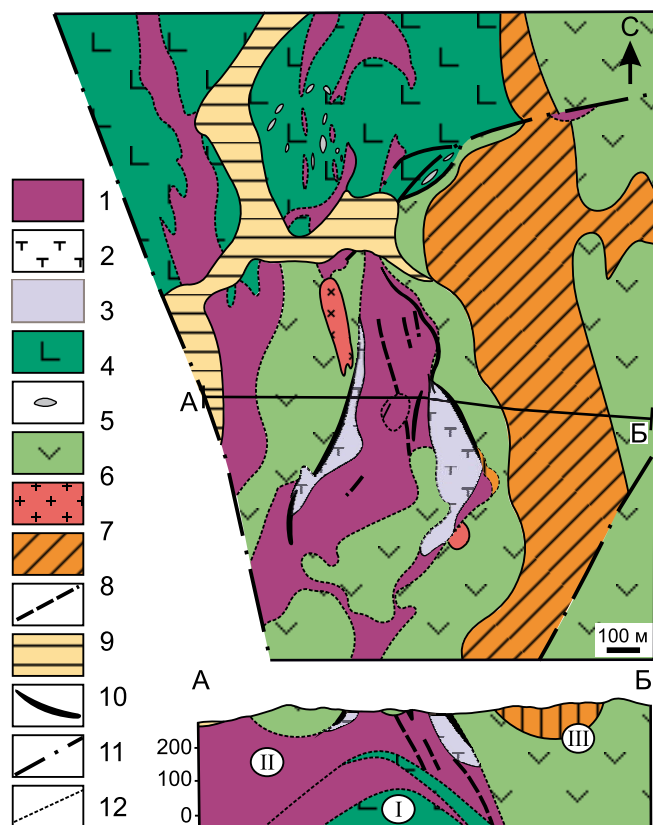


Рис. 2. Схема геологического строения Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения, по (Зайков, 2006; Melekestseva et al., 2013) с упрощениями.

1 – серпентинитовый меланж (по дунитам и гарцбургитам); 2 – зоны тальк-карбонатных пород; 3, 4 – сакмарская свита (силур): 3 – базальты и силициты с дайками диабазов и базальтоидов, 4 – линзы известняков; 5, 6 – баймак-бурибаевская толща (ранний девон): 5 – базальты, андезибазальты, вулканомиктовая олистострома, 6 – диориты, габбро-диориты с дайками базальтоидов; 7 – ишкининская толща (средний девон): силициты и вулканомиктово-кремнистая олистострома; 8 – дайки пегматоидного габбро (худозавский комплекс?); 9 – четвертичные отложения; 10 – рудоносные зоны (внемасштабный знак); 11 – разломы; 12 – границы тектонических пластин.

Fig. 2. Schematic geological map of the Ishkinino Co-bearing massive sulfide deposit, simplified after (Zaikov, 2006; Melekestseva et al., 2013).

1 – serpentinite mélange (after dunite and harzburgite); 2 – zones of talc-carbonate rocks; 3, 4 – Sakmara Formation (Silurian): 3 – basalts and cherts with basaltic and diabase dikes, 4 – lenses of limestones; 5, 6 – Baimak-Buribai Formation (Early Devonian): 5 – basalts, basaltic andesites, volcanic-rich olistostrome, 6 – diorites and gabbrodiorites with basaltic dikes; 7 – cherts and volcanic-siliceous olistostrome; 8 – dikes of pegmatoid gabbro (Khudolazovo complex?); 9 – Quaternary sediments; 10 – ore-bearing zones (not to scale); 11 – faults; 12 – boundaries of tectonic sheets.

ставлена меланжированными апогарцбургитовыми серпентинитами в центральной части антиформы и отдельными блоками аподунитовых серпентинитов на крыльях антиформы (см. рис. 2). Зоны меланжа субмеридионального простирания шириной 5–30 м обычно разделяют аподунитовые и апогарцбургитовые разности. Они содержат будины серпентинитов размером до нескольких метров. В кровле пластины ультрамафитов присутствуют тела рудоносных конгломератовидных серпентинитов, которые образуют слои мощностью от 1 до 12 м. Верхняя пластина сложена вулканогенной и осадочной толщами (см. рис. 2). Вулканогенная баймак-бурибайская толща представлена лавокластитам, ксенолавокластитам и эдафогенными олистостромовыми брекчиями. Встречаются также крупные обломки габбро и диоритов до 25 м в поперечнике. Осадочная (ишкининская) толща сложена фтанитами и песчаниками с хромшпинелидами и обломками серпентинитов.

В результате геологоразведочных работ в 1940–1960-х гг. на рудном поле выделены три рудные зоны субмеридионального простирания: Западная, Центральная и Восточная (см. рис. 2). Восточная зона охватывает контакт ультрабазитовой и базальтовой пластин, где развиты конгломератовидные серпентиниты и примыкающие с запада тальк-карбонатные метасоматиты по серпентинитам с прожилково-вкрапленной и брекчиевой сульфидной минерализацией. Протяженность зоны около 800 м при ширине в плане 80–100 м. В ассоциации с конгломератовидными серпентинитами выявлено 15 сплошных линзообразных рудных тел, которые постепенно переходят во вкрапленные. Мощность рудных тел от 0.3 до 2 м, длина по простиранию от 0.5–2 до 30–65 м, по падению – 20–30 м. Падение рудных тел крутое (65–80°) и соответствует контакту пластин. В ассоциации с тальк-карбонатными метасоматитами установлено 26 линзообразных рудных тел (18 с массивной и 8 с вкрапленной сульфидной рудой). Некоторые сплошные рудные тела по простиранию и в забандах переходят во вкрапленные руды. Мощность рудных линз – 0.3–5.5 м, длина по простиранию – 15–163 м, по падению – 13–60 м, глубина залегания – от 25 до 90 м от земной поверхности. В южной части зоны конгломератовидные серпентиниты и тальк-карбонатные метасоматиты разделены линзой аподунитовых серпентинитов. Западная зона расположена в западном крыле антиформы и связана с телом тальк-карбонатных метасоматитов сложной морфологии. Она состоит из северного и южного участков длиной 540 м и шириной 50–60 м. Центральная зона протяженностью 150 м и мощностью несколько метров приурочена к зоне меланжа, разделяющего блоки аподунитовых и апогарцбургитовых серпентинитов. Оруденение прослежено до глубины 24 м.

Руды месторождения представлены массивными, обломочными и прожилково-вкрапленными типами (Зайков и др., 2009). Массивные руды состоят из пирит-пирротиновых, халькопирит-пирит-пирротиновых и сульфоарсенидно-сульфидных разностей. Обломочные руды сложены серпентинит-сульфидными (пирит-халькопирит-пирротиновыми) гравелитами, гравелитопесчаниками и песчаниками. Среди прожилково-вкрапленных руд выделяются пирит-пентландит-пирротиновые, халькопирит-пирит-пирротиновые, пирит-халькопирит-пирротиновые и халькопиритовые разновидности. Образцы штучных проб руд, отобранные на месторождении, характеризуются сильно варьирующими содержаниями элементов, %: Cu – 0.45–10.0, Co – 0.01–0.31, Ni – 0.13–0.45, Cr – 0.08–0.45, As – 0.04–26.1; Au – 0.1–16.9 г/т, Ag – 0.8–11.6 г/т, Zn – 2–750 г/т.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Штучные образцы руд отобраны из отвалов разведочных шурфов Восточной рудной зоны Ишкининского месторождения. Оптические исследования проведены на микроскопах Axiolab (Carl Zeiss) и Olympus BX-51 в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс). Содержания ЭП (Ti^{49} , V^{51} , Cr^{53} , Mn^{55} , Co^{59} , Ni^{60} , Cu^{65} , Zn^{66} , As^{75} , Se^{77} , Mo^{95} , Ag^{107} , Cd^{111} , Sn^{118} , Sb^{121} , Te^{125} , Au^{197} , Tl^{205} , Pb^{208} , Bi^{209} , U^{238}) в сульфидах и оксидах проанализированы методом лазерной абляции с индуктивно-связанной плазмой (LA ICP MS) на приборе NewWave 213-нм с квадрупольным масс-

спектрометром Agilent 4500 в Центре по изучению генезиса рудных месторождений (CODES) Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия). Методика анализа подробно изложена в работе (Maslennikov et al., 2009). Термодинамическое моделирование процессов минералообразования проводилось в программе Selektor (Karpov et al., 1997; Чудненко, 2010). Детали термодинамического моделирования и химический состав исходных веществ описаны в следующем разделе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Текстурно-структурные и минералогические особенности. Обломочные руды характеризуются неравногравийной текстурой, обусловленной присутствием среднесортированных гравийных обломков серпентинитов и сульфидов в псаммитовом цементе (рис. 3). Нерудные обломки нередко имеют округлую форму и сложены чешуйчатым lizardитом с пластинками антигорита, частично или полностью замещенными хлоритом и кальцитом, а также представлены обломками кристаллов пироксена и оливина, замещаемыми серпентином и хлоритом. Рудные обломки чаще характеризуются угловатой (редко округлой и овальной) формой (см. рис. 3). Матрикс представляет собой смесь мелких (≈ 0.1 см) сульфидных и нерудных обломков, которые часто заключены в ксеноморфные халькопиритовые агрегаты (см. рис. 3а). Поздние прожилки кальцита и гидроксидов железа наложены на матрикс и обломки.

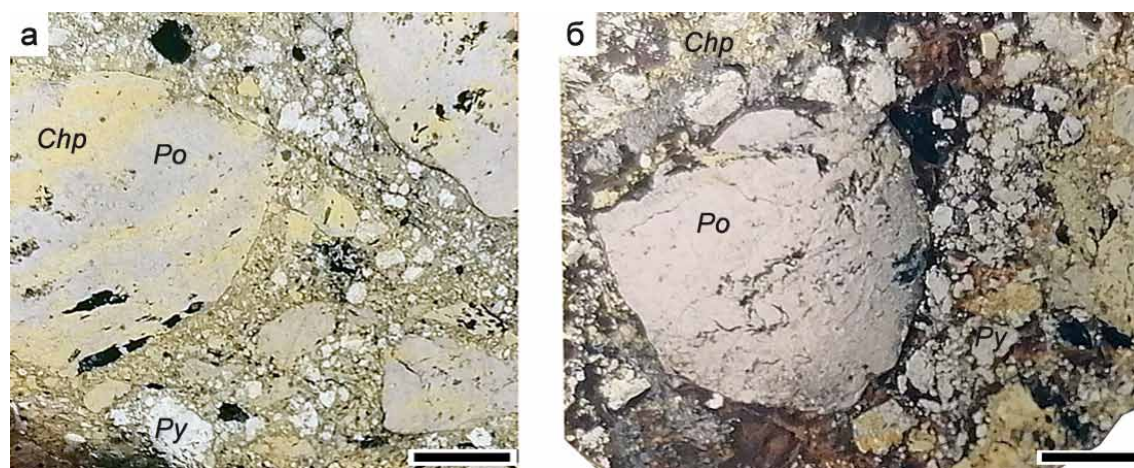


Рис. 3. Фрагменты преобразованных серпентинит-сульфидных гравелитов Ишкининского месторождения.

а – пирит-пирротин-халькопиритовый гравелит, обр. P9987, б – халькопирит-пирит-пирротиновый гравелит, обр. 322А. Масштаб 0.5 см. Здесь и далее: Po – пирротин, Chp – халькопирит, Py – пирит. Фото аншлифов.

Fig. 3. Fragments of transformed serpentinite-sulfide gravelites of the Ishkinino deposit.

а – pyrite-pyrrhotite-chalcopyrite gravelite, sample P9987; б – chalcopyrite-pyrite-pyrrhotite gravelite, sample 322A. Scale bar is 0.5 cm. Hereinafter: Po – pyrrhotite, Chp – chalcopyrite, Py – pyrite. Polished section images.

Главные минералы обломочных руд – пирит, пирротин и халькопирит, второстепенные – магнетит, хромит, кобальтин, пентландит, редкие – никелин, герсдорфит, самородное золото. Пирит представлен несколькими генерациями: агрегатами “гладкого” кристаллического пирита-2 (обломочный пирит-1, скорее всего, полностью замещен поздними минералами), пористым пиритом-3, который образует прожилки в пирите-2, и ксеноморфными агрегатами пирита-4, которые интенсивно замещаются чешуйками клинохлора, вследствие чего приобретают “перистую” структуру (рис. 4а–в). Пирит-2 также рассекается прожилками пирротина, халькопирита и магнетита (см. рис. 4а). Смешанные агрегаты пирита-3, -4, в которых сложно выделить одну генерацию от другой, рассекают и образуют кристаллы кобальтина (см. рис. 4в). Пластинчатый пирротин образует обломковидные агрегаты (см. рис. 3б), замещается халькопиритом и магнетитом (см. рис. 4г) и содержит включения субизометричных зерен пентландита. Тонкие прожилки пирротина рассекают все генерации пирита и кобальтина (см. рис. 4а, в). Халькопирит образует ксеноморфные агрегаты и замещает все сульфиды, кобальтин, хромит и нерудные минералы в обломках и цементе (см. рис. 4), часто “затушеванная” обломочную текстуру образцов. Хромит присутствует в виде отдельных кристаллов и зерен в сульфидах и серпентинитовых обломках (см. рис. 4д). Многие зерна хромита имеют сглаженную форму, однако это не всегда заметно из-за обрастания и замещения хромита магнетитом. Последний также образует прожилковидные разнотельные агрегаты, которые рассекают халькопирит и пластинчатый пирротин (см. рис. 4е). В матриксе наблюдаются идиоморфные кристаллы кобальтина размером до 1 мм с включениями никелина, герсдорфита и самородного золота, хлорита (см. рис. 4в, рис. 5). Клинохлор в виде чешуйчатых зерен и прожилков развивается по всем сульфидам и магнетиту, а в кобальтине присутствует в виде тонких лейст (см. рис. 4б, 5б, в).

Распределение ЭП в минералах. Для удобства описания содержания ЭП в минералах подразделены на высокие (>1000 г/т), повышенные (100–1000 г/т), умеренные (10–100 г/т) и низкие (<10 г/т). Пирит-2 характеризуется повышенными (здесь и далее медианными) содержаниями, г/т: Mn – 115, Co – 468, Ni – 243, Cu – 721, Zn – 140 и умеренными – As – 37.96, Se – 99.82 (табл. 1, рис. 6). Содержания Mn в пирите-2 – самые высокие среди сульфидов. Пирит-3 имеет повышенные концентрации, г/т: Co – 193, Cu – 131, Se – 133 и умеренные – Mn – 52.01, Ni – 42.61. Пирит-4 обогащен большинством ЭП по сравнению с другими сульфидами, а также более ранними генерациями пирита, демонстрируя наибольшее количество Ti, V, Cr, Co, Cu, Zn, As, Se, Sn, Sb, Te, Au, Tl, Bi и U. Пирротин характери-

зуется высокими содержаниями, г/т: Ni – 1770, повышенными – Co – 407 и умеренными – Cr – 55.84, Se – 70.70. Содержание Ni в пирротине – самое высокое по сравнению с другими сульфидами. Халькопирит характеризуется низкими содержаниями большинства ЭП, за исключением повышенных содержаний, г/т: Zn – 370, Se – 122 и умеренных – Ni – 13 (см. табл. 1, рис. 6).

Магнетит и хромит имеют высокие содержания Mn – 3642 и 2140 г/т соответственно, а в хромите отмечаются высокие концентрации, г/т: Ti – 1946, V – 1528, Zn – 1656, а также повышенные – Co – 473, Ni – 659 (табл. 2). Содержания Ni – 659 г/т – в хромите превышают таковые во всех генерациях пирита, содержания остальных ЭП и в хромите, и в магнетите – низкие. Содержания Co в пирите всех генераций сопоставимы с таковыми в хромите (см. табл. 1, 2). Сравнение медианных значений в оксидах показывает, что хромит многократно обогащен Ti, V, Co, Ni и Zn по сравнению с магнетитом, а последний – Cu по сравнению с хромитом.

Термодинамическое моделирование. Ранее было высказано предположение, что арсениды и сульфидарсениды в рудах Ишкининского месторождения образовались из высокотемпературных растворов (>>300°C) во время коллизионных процессов (Мелекесцева, 2007). Результаты новых минералогических наблюдений и сравнение преобразованных обломочных руд с таковыми из других коллизионных месторождений Урала (Maslennikov et al., 2019) позволяют предположить диагенетическое происхождение Co-Ni акцессорной минерализации (см. раздел “Обсуждение”). Для проверки возможности образования As-содержащих минералов при температуре 200°C и ниже (150 и 100°C, соответствующих диагенетическим преобразованиям (Fairbridge, 1983)) проведено термодинамическое моделирование. Целью моделирования стало объяснение появления никелина – одного из основных акцессорных минералов Ni в изученных образцах (расчеты для кобальтина на данный момент невозможны из-за отсутствия достоверных констант для этого минерала в доступных термодинамических базах данных).

Исходный состав модельного рудокластита приблизительно соответствовал среднему составу обломочных руд на Ишкининском месторождении с обломками, об. %: пирита – 30, халькопирита – 25, пирротина – 20, хромита – 15 и серпентинита – 10. Присутствие серпентинитов (а не первичного ультрамафита) совпадает с данными по современным гидротермальным сульфидным полям Атлантического океана, ассоциирующим с ультрамафитами (Fouquet et al., 2010). В этих обстановках неизменные ультрамафиты встречаются крайне редко в отличие от их многочисленных серпентинизированных разновидностей, тальк-карбонатных пород и даже

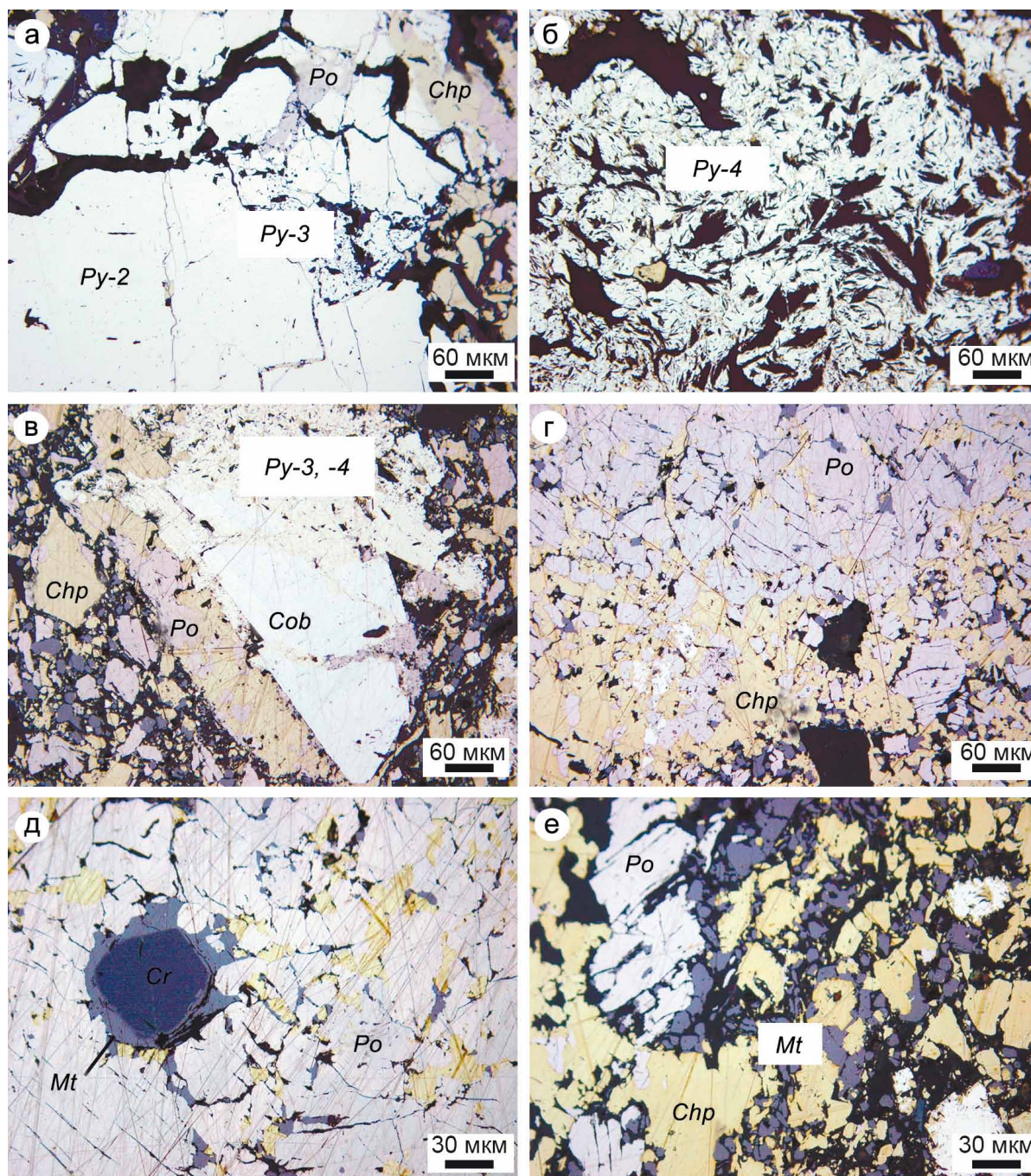


Рис. 4. Взаимоотношения сульфидов и оксидов в преобразованных серпентинит-сульфидных гравелитах Ишкининского месторождения.

а – прожилки пористого пирита-3 в кристаллическом пирите-2, обр. Р9987; б – агрегат “перистого” пирита-4, замещенный хлоритом, обр. 322А; в – кристаллы кобальтина, рассеченные прожилками пирита поздних генераций и пирротина, обр. Р9987; г – замещение пирротина халькопиритом, обр. 322А; д – обрастание хромита магнетитом в пирротин-халькопиритовом агрегате, обр. Р9987; е – магнетитовые прожилки в пластинчатом пирротине, обр. Р9987. Здесь и далее: Cr – хромит, Mt – магнетит, Cob – кобальтин.

Fig. 4. Interrelationships between sulfides and oxides in transformed serpentinite-sulfide gravelites of the Ishkinino deposit.

а – veinlets of porous pyrite-3 in crystalline pyrite-2, sample P9987; б – aggregate of “pinnate” pyrite-4 replaced by chlorite, sample 322A; в – cobaltite crystals cut by late pyrite and pyrrhotite, sample P9987; г – replacement of pyrrhotite by chalcopyrite, sample 322A; д – magnetite rim around chromite crystal in pyrrhotite-chalcopyrite matrix, sample P9987; е – magnetite veinlets in platy pyrrhotite, sample P9987. Hereinafter: Cr – chromite, Mt – magnetite, Cob – cobaltite.

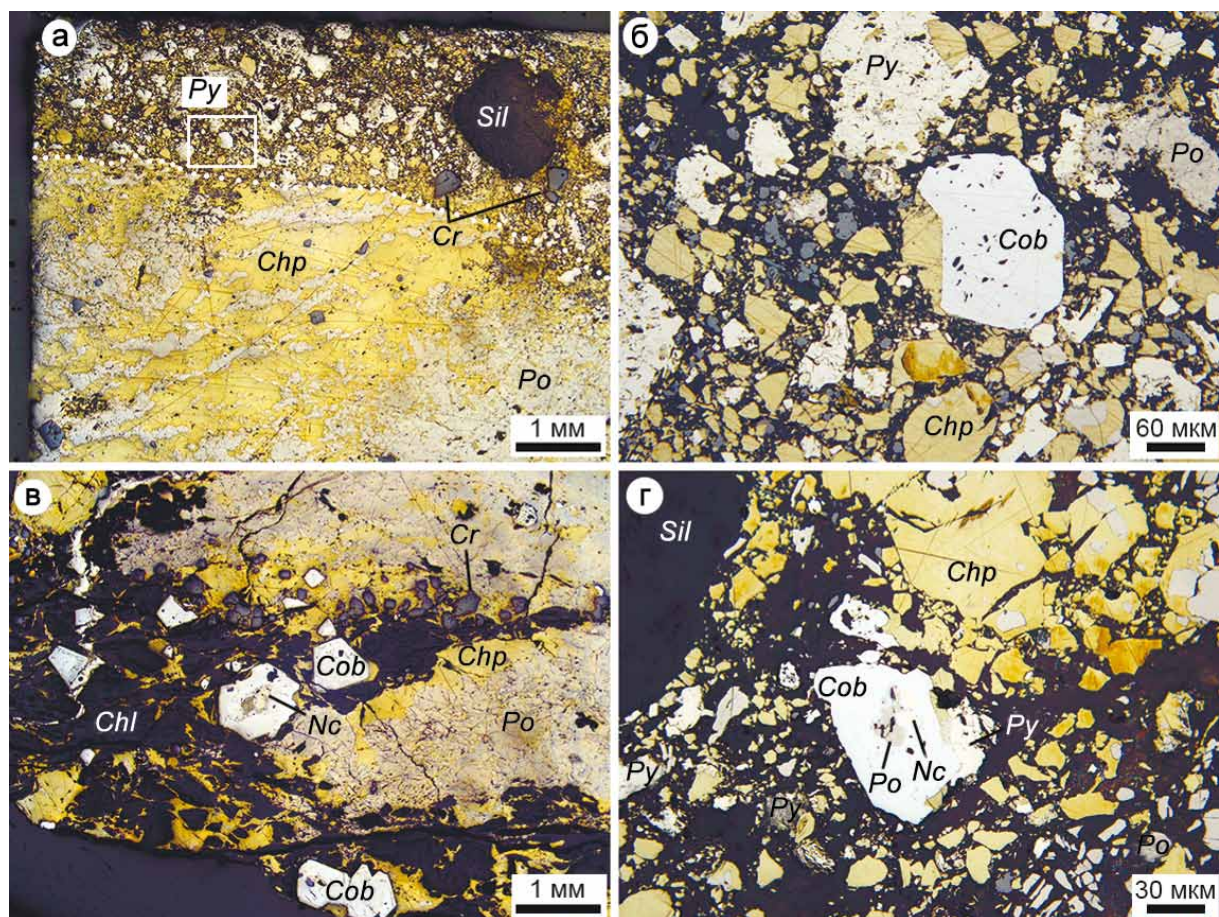


Рис. 5. Позднедиагенетическая акцессорная минерализация в преобразованных серпентинит-сульфидных гравелитах Ишкининского месторождения.

а – фрагмент разнообломочного пирит-пирротин-халькопиритового диагенита с обломками сульфидов (отмечено белыми точками), силикатов и хромита и новообразованными минералами в цементе, обр. P9987 (белый прямоугольник – фрагмент “б”); б – сросток идиоморфных кристаллов кобальтина в ассоциации с поздним халькопиритом в цементе диагенитов; в, г – кристаллы кобальтина с включениями никелина на контакте с поздним халькопиритом, обр. 334С. *Sil* – силикат, *Chl* – хлорит, *Nc* – никелин.

Fig. 5. Late diagenetic accessory mineralization in transformed serpentinite-sulfide gravelites of the Ishkinino deposit.

a – fragment of variously clastic pyrite-pyrrhotite-chalcopyrite diagenite with clasts of sulfides (emphasized by white dots), silicates and chromite and newly formed minerals in matrix, sample P9987 (white rectangle – fragment “b”); б – detail of Fig. a: intergrowth of euhedral cobaltite (*Cob*) crystals in assemblage with late chalcopyrite in matrix of ore diagenites; в, г – cobaltite crystals with nickeline (*Nc*) inclusions at the contact with late chalcopyrite, sample 334C. *Sil* – silicate, *Chl* – chlorite, *Nc* – nickeline.

тальцитов (Marques et al., 2006, 2007; Dias et al., 2010; Перцев и др., 2012). Эти данные позволяют нам утверждать, что изученные обломочные руды Ишкининского месторождения – это продукты разрушения первичных гидротермальных руд и серпентинизированных ультрамафитов.

В качестве порового флюида, циркулировавшего в обломочных рудах, взята морская вода (Steele et al., 2010). Для понимания условий существования никелина в системе в зависимости от соотношения S, Ni и As в непреобразованных рудах также выполнены физико-химические расчеты систем с серпентинитом и пиритом слабопреобразованно-

го Главного рудного тела соседнего Дергамышского месторождения (которое близко по геологической позиции и условиям образования (Мелекесцева, 2007) (рис. 7)), а также двумя типами пирита и пирротинном современного гидротермального сульфидного поля Победа на ультрамафитах в Срединно-Атлантическом хребте (табл. 3). Массовые и объемные проценты и граммы на тонну исходных веществ пересчитывались в атомные количества элементов на 1 кг с учетом плотности. В связи с тем, что обломочный пирит-1 в гравелитах Ишкининского месторождения не сохранился, в расчетах использован состав гидротермального

Таблица 1. Содержание ЭП в сульфидах Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения и сравнение с медианными (М) содержаниями ЭП в сульфидах Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения (Д), г/т

Table 1. Trace element content of sulfides of the Ishkinino Co-bearing massive sulfide deposits and comparison with median (M) trace element values of sulfides of the Dergamysh Co-bearing massive sulfide deposit (Д), ppm

№ п.п.	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	Au	Tl	Pb	Bi	U
Пирит-2																					
1	2.43	0.07	8.28	141	2578	2401	1479	140	97.73	186	0.46	15.50	0.43	2.95	106	17.73	0.63	0.88	0.69	141	0.013
2	3.59	0.27	7.80	115	51.97	15.68	268	32.23	63.23	77.42	0.48	1.23	0.23	0.24	1.04	8.02	0.03	0.00	0.06	0.92	0.029
3	4.76	0.70	13.98	84.15	847	283	5597	1017	20.79	162	0.12	3.23	2.95	0.62	15.65	19.74	0.05	0.05	0.06	5.28	0.051
4	2.31	0.01	3.25	180	429	265	446	17.33	3.44	19.83	0.16	3.04	0.07	0.07	0.31	3.92	0.08	0.01	0.14	5.73	0.004
5	1.56	0.04	6.02	58.34	852	243	282	1.20	0.09	183	0.09	1.46	0.01	0.03	0.35	0.01	0.08	0.00	0.02	0.10	0.000
6	4.80	0.87	188.71	117	210	44.25	297	262	223	95.72	0.47	1.66	0.98	1.22	6.10	47.88	0.12	0.04	0.03	3.32	0.113
7	4.98	1.49	191	109	1110	323	9708	513	37.96	99.82	0.09	5.25	1.47	0.69	11.15	7.01	0.24	0.25	0.06	12.71	0.010
8	6.76	0.12	3.33	4.41	1953	4791	3523	612	64.82	292	2.27	6.05	1.73	0.46	13.24	6.88	0.09	0.06	0.13	17.01	0.009
9	10.71	2.63	160	187	467	218	5762	1585	46.16	89.21	1.30	3.17	3.92	1.70	6.25	9.50	0.12	0.12	0.06	10.61	0.106
10	3.02	0.01	0.11	125	456	143	721	2.44	1.81	300	0.02	2.24	0.03	0.22	4.48	0.11	0.14	0.02	0.04	5.41	0.000
11	1.79	0.01	0.08	1.75	220	104	689	2.64	1.34	12.88	1.19	0.56	0.00	1.66	0.19	0.20	0.02	0.01	0.02	0.12	0.006
Ср.	4.25	0.57	53.00	102	834	803	2616	380	50.91	138	0.60	3.95	1.07	0.90	15.01	11.00	0.12	0.01	0.14	0.13	0.12
Ст.	2.67	0.84	82.05	61.27	787	1484	3155	518	65.45	96.89	0.70	4.18	1.33	0.90	30.77	13.90	0.05	0.01	0.17	0.26	0.19
М	3.59	0.12	7.80	115	468	243	721	140	37.96	99.82	0.46	3.04	0.43	0.62	6.10	7.01	0.09	0.04	0.06	5.41	0.01
Д	1.76	0.02	0.29	0.79	798	345	7.00	1.49	26	88	0.59	0.02	0.04	0.01	4.36	0.10	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00
Пирит-3																					
12	2.21	0.01	1.28	76.15	753.12	233	127	1.63	0.23	128	0.09	1.42	0.04	0.02	0.32	0.01	0.09	0.00	0.02	0.08	0.001
13	1.66	0.14	18.09	252	1967	382	398	1.59	0.32	546	0.04	6.16	0.20	0.08	1.91	0.04	0.69	0.01	0.03	2.04	0.001
14	2.14	0.01	8.10	54.08	104	38.34	1.55	0.62	0.16	758	0.00	0.07	0.06	0.01	0.17	0.06	0.07	0.00	0.01	0.01	0.001
15	1.96	0.12	9.10	78.47	235	76.06	132	2.03	10.57	669	0.01	0.36	0.04	0.50	1.04	1.15	0.12	0.00	0.01	2.59	0.009
16	1.76	0.00	0.70	9.34	1.96	1.40	12.86	0.70	0.37	198	0.17	0.01	0.05	0.05	0.01	0.15	0.01	0.00	0.02	0.00	0.000
17	4.34	0.03	7.01	28.43	773	804	131	13.35	66.24	95.67	3.41	19.50	0.13	0.28	2.97	20.26	0.06	0.02	0.12	4.09	0.023
18	2.40	0.00	0.40	25.32	42.63	13.08	37.10	0.52	3.04	56.50	0.02	0.12	0.07	0.02	0.02	0.13	0.01	0.00	0.00	0.00	0.003
19	3.18	0.35	5.91	170	757	162	544	457	104	133	0.21	1.90	1.39	0.40	0.92	9.89	0.23	0.02	0.01	1.03	0.014
20	1.67	0.01	11.00	28.81	193	42.61	2079	7.58	0.50	67.26	0.05	1.04	0.03	0.84	1.54	0.14	0.03	0.03	0.02	0.09	0.018
21	3.42	0.01	0.25	33.40	32.52	25.24	117	0.78	0.60	244	0.19	0.64	0.05	0.05	0.90	0.07	0.15	0.00	0.04	0.06	0.002
22	1.63	0.02	17.62	52.01	146	38.00	876	229	1605	91.88	0.08	1.28	0.57	0.08	2.85	10.67	0.36	0.15	0.07	1.44	0.010
23	1.92	0.01	0.25	10.12	3.67	6.67	1.37	0.23	0.29	180	0.05	0.36	0.02	0.04	0.04	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.001
24	4.17	0.48	226	129	563	565	1026	21.87	2.16	62.99	0.53	0.98	0.05	0.18	3.04	1.05	0.05	0.01	0.01	1.62	0.000
Ср.	2.50	0.09	23.49	72.90	427	184	422	56.69	138	248	0.37	2.60	0.21	0.20	1.21	3.37	0.10	0.01	0.14	0.02	0.03
Ст.	0.96	0.15	61.07	71.52	553	252	602	136	442	244	0.92	5.32	0.38	0.25	1.16	6.31	0.11	0.01	0.19	0.04	0.03
М	2.14	0.01	7.01	52.01	193	42.61	131	1.63	0.60	133	0.08	0.98	0.05	0.08	0.92	0.15	0.07	0.00	0.02	0.09	0.00
Д	1.99	0.13	10	0.97	554	595	37	0.73	440	12	0.89	0.01	0.07	0.02	38	0.07	0.01	0.09	0.05	0.00	0.00

Таблица 1. Продолжение
Table 1. Continuation

№ п.п.	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	Au	Tl	Pb	Bi	U
Пирит-4																					
25	6.05	1.28	147	30.06	488	95.43	6687	1159	129	125	0.78	3.88	3.33	1.85	8.54	22.75	0.22	0.08	0.04	6.45	0.055
26	13.22	2.78	299	26.85	916	114	16 831	2519	629	102	0.14	5.44	5.75	3.99	19.56	53.10	0.13	0.19	0.07	12.38	0.106
27	4.91	0.37	33.07	52.25	127	52.29	4960	84.79	15.19	56.51	0.07	2.22	0.27	1.44	6.68	7.58	0.05	0.10	0.08	4.60	0.025
28	16.71	0.97	79.48	40.79	776	108	13 934	2237	374	123	0.42	5.62	6.41	2.55	20.61	41.59	0.24	0.19	0.10	10.46	0.056
29	23.21	27.93	1119	145	651	218	38 631	3992	258	167	0.23	8.12	11.20	3.93	15.57	29.71	0.10	0.70	0.14	10.14	0.097
30	9.96	4.51	382	49.74	2234	1467	69 959	4481	281	74.26	0.76	17.20	15.85	3.45	29.04	37.12	0.24	3.30	0.31	15.95	0.058
31	4.33	0.53	51.89	204	265	182	1232	15.74	21.64	252	0.81	1.17	0.13	0.16	0.93	1.64	0.02	0.01	0.03	0.66	0.003
32	2.15	0.01	0.79	151	391	81.64	148	13.44	0.94	115	0.05	0.99	0.03	0.01	0.20	0.65	0.02	0.00	0.02	0.13	0.002
33	6.45	1.56	122	221	1390	637	2154	33.38	13.59	297	7.11	3.60	0.14	0.35	1.08	0.42	0.16	0.00	0.09	0.99	0.003
Ср.	9.66	4.44	248	102	804	328	17 171	1615	191	146	1.15	5.36	4.79	1.97	11.36	21.62	0.14	0.01	0.13	0.51	0.10
Ст.	6.86	8.92	350	78	656	462	23 147	1776	215	80.17	2.26	5.00	5.65	1.60	10.32	19.95	0.06	0.01	0.09	1.07	0.09
М	6.45	1.28	122	52.25	651	114	6687	1159	129	123	0.42	3.88	3.33	1.85	8.54	22.75	0.13	0.10	0.08	6.45	0.06
Д	1.93	0.02	1.91	0.16	276	998	11	0.05	1056	6.25	0.31	0.01	0.08	0.02	27	0.05	0.09	0.32	0.25	0.00	0.00
Пирротин																					
34	8.95	0.85	55.84	8.68	729	2152	519	11.54	0.31	75.64	0.07	9.95	0.19	1.15	0.22	0.65	0.02	0.06	0.15	1.72	0.043
35	5.70	0.69	43.91	10.30	407	1798	1.77	4.39	0.05	79.70	0.18	4.90	0.06	1.20	0.19	0.22	0.01	0.02	0.09	1.07	0.041
36	5.64	1.04	112	10.64	376	1770	3.17	5.46	0.28	72.79	0.02	2.93	0.35	1.17	0.10	0.15	0.00	0.01	0.08	0.97	0.062
37	1.82	0.15	98.97	8.01	324	1284	253	11.23	127	88.22	0.64	4.24	0.35	1.38	0.97	1.00	0.01	0.14	0.17	1.29	0.018
38	2.30	0.03	2.04	0.00	463	397	0.27	0.21	0.26	136	0.01	4.97	0.26	0.24	0.08	0.44	0.00	0.03	0.11	2.43	0.001
Ср.	4.88	0.55	62.54	7.52	460	1480	155	6.57	25.63	90.54	0.19	5.40	0.24	1.03	0.31	0.49	0.11	0.01	0.01	0.05	0.12
Ст.	2.91	0.44	44.21	4.35	159	680	230	4.82	56.81	26.27	0.26	2.67	0.12	0.45	0.37	0.35	0.12	0.01	0.01	0.05	0.04
М	5.64	0.69	55.84	8.68	407	1770	3.17	5.46	0.28	79.70	0.07	4.90	0.26	1.17	0.19	0.44	0.01	0.03	0.11	1.29	0.04
Д	2.26	0.24	24	7.17	613	690	132	9.05	89	98	2.35	0.84	0.40	0.18	15	0.10	0.09	0.22	0.61	0.00	0.03
Халькопирит																					
39	3.63	0.10	2.68	0.33	1.75	14.77	344 788	455	0.31	138	0.02	5.84	4.47	0.82	1.07	7.43	0.05	0.09	0.06	0.73	0.003
40	0.89	0.004	0.48	0.24	3.04	10.92	343 252	292	1.34	96.88	0.02	6.65	2.49	1.25	1.12	6.32	0.04	0.06	0.04	0.63	0.002
41	0.09	0.05	2.32	1.32	1.78	12.11	333 368	268	0.43	77.70	0.05	4.89	2.55	0.86	1.44	6.63	0.01	0.06	0.07	0.50	0.002
42	0.31	0.02	2.41	0.34	1.85	13.71	348 884	475	1.32	118	0.01	4.77	3.93	1.91	0.97	10.78	0.02	0.05	0.08	0.45	0.008
43	0.50	0.01	0.14	0.13	2.18	9.19	332 019	256	0.35	88.46	0.003	4.16	2.62	0.94	1.49	8.16	0.06	0.11	0.20	0.45	0.007
44	3.09	0.11	21.60	0.20	2.28	10.17	345 615	339	0.25	76.25	0.05	5.74	2.76	1.92	1.12	5.66	0.01	0.08	0.13	0.81	0.005
45	1.85	0.61	80.63	9.31	70.01	48.93	330 954	254	105	97.55	0.07	9.10	2.61	1.88	4.67	4.38	0.03	0.36	0.20	1.01	0.027
45	2.22	0.03	1.15	0.55	4.85	13.56	334 390	418	0.29	101	0.01	9.02	4.31	1.60	1.53	6.09	0.02	0.09	0.09	0.62	0.013
46	3.25	0.00	1.18	0.89	3.51	8.45	336 195	1100	0.26	159	0.05	5.05	3.99	2.75	0.96	18.79	0.04	0.06	0.00	1.73	0.001
47	3.47	0.06	8.83	0.34	2.91	10.79	334 286	826	0.11	167	0.02	4.72	4.03	2.70	1.12	15.16	0.01	0.05	0.00	2.14	0.002
48	1.38	2.47	431	27.14	211	118.65	314 282	2359	0.70	125	0.09	4.41	7.60	1.20	2.43	18.92	0.04	0.25	0.07	1.18	0.011

Таблица 1. Окончание
Table 1. Ending

№ п.п.	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	Au	Tl	Pb	Bi	U
49	3.25	0.05	3.23	1.01	3.22	14.14	335 927	402	0.24	136	0.01	5.55	2.63	1.23	2.01	13.03	0.03	0.10	0.08	2.67	0.004
50	4.60	0.02	97.58	8.85	170	210	331 669	673	25.86	130	2.02	7.66	4.70	1.84	3.88	11.11	0.07	0.76	0.13	4.20	0.008
51	14.08	1.91	17.72	127	307	527	328 197	160	0.57	166	0.04	4.02	1.34	4.93	4.58	0.33	0.05	0.72	0.27	1.26	0.214
52	7.64	0.58	5.56	37.54	1.86	13.28	332 068	182	0.12	161	0.07	3.88	1.64	1.20	1.81	1.01	0.04	0.32	0.20	0.50	0.083
53	6.53	0.15	23.68	0.24	0.85	6.99	329 303	235	5.27	96.64	0.01	32.25	5.11	1.66	15.58	2.50	0.06	7.34	1.57	14.48	0.007
Ср.	3.55	0.39	43.75	13.45	49.27	65.14	334 699	543	8.92	121	0.16	7.36	3.55	1.79	2.86	8.52	0.04	0.66	0.20	2.09	0.02
Ст.	3.52	0.74	107	32.13	94.50	135	8273	546	26.49	31.55	0.50	6.84	1.55	1.02	3.62	5.72	0.02	1.80	0.37	3.46	0.05
М	3.17	0.06	4.40	0.72	2.97	13.42	333 827	370	0.39	122	0.03	5.30	3.34	1.63	1.51	7.03	0.04	0.10	0.09	0.91	0.01
Д	2.31	0.02	1.59	0.58	798	1015		473	3.19	377	2.18	0.18	2.24	0.21	1.01	40	0.04	0.47	0.38	2.76	0.02

Примечание. Анализы 1–3, 7, 14–18, 23, 24, 32, 33, 46–50 – обр. 334С; 4–6, 13, 26–31, 35–45 – обр. 322А; 8–12, 25, 34 – обр. Р9987А; 19–22, 51–53 – обр. 342А. Здесь и в табл. 2: ср. – Среднее, Ст. – стандартное отклонения, М – медианное содержание. Данные по сульфидам Дергамышского месторождения (скв. 200) взяты из работы (Мелекестева и др., 2020).

Note. Analyses 1–3, 7, 14–18, 23, 24, 32, 33, 46–50 – sample 334C; 4–6, 13, 26–31, 35–45 – sample 322A; 8–12, 25, 34 – sample Р9987A; 19–22, 51–53 – sample 342A. Here and in Table 2: Cp. – average, Ст. – standard deviation, М – median content. Data on sulfides of the Dergamysh deposit (borehole 200) are taken from (Melekestseva et al., 2020).

пирита соседнего Дергамышского кобальт-медно-колчеданного месторождения в ультрамафитах (см. табл. 3, ан. 3, 4).

В физико-химических расчетах использована мультисистема, применявшаяся нами ранее в расчетах по взаимодействию базальта и перидотита с морской водой (Melekestseva et al., 2014, 2017; Toffolo et al., 2020). Моделирование методом минимизации свободной энергии Гиббса (ΔG) в условиях локального равновесия выполнялось при температуре 200°C (см. выше) и давлении 300 бар, что соответствует теоретическим оценкам P - T условий в проницаемых породах надинтрузивных гидротермальных полей (Gruen et al., 2014). Глубина залегания Ишкининского месторождения на момент его образования неизвестна, поэтому давление 300 бар выбрано с учетом залегания современных гидротермальных сульфидных полей на ультрамафитах в Срединно-Атлантическом хребте (в среднем около 3000 м) (Fouquet et al., 2010). Минералообразующие процессы оценивались также и при более низких температурах (150, 100 и 50°C), и результаты моделирования (образование никелина) принципиально не отличались от таковых, рассчитанных для максимальной температуры 200°C.

В работе применялись два сценария взаимодействия твердофазного материала с нагретой морской водой. Первый соответствовал изменению химического состава мультисистемы в зависимости от соотношения порода/раствор (П/Р) по схеме Х.С. Хелгесона (Helgeson, 1968). Соотношение П/Р задавалось изменением количества твердого вещества к 1 л морской воды по логарифмическому закону (\log_{10}) с шагом 0.1. По второму варианту расчеты выполнялись по схеме “проточного реактора”, когда раствор, прореагировавший с твердыми фазами, перемещался в следующий резервуар в данном случае с тем же первичным набором минералов (Карпов и др., 1995; Чудненко, 2010). В первом варианте химический состав системы соответствовал суммарному объему реагентов, в то время как второй позволял учесть реакцию порций раствора на исходный кластогенный материал в пределах локальных его частей, что лучше отражает циркуляцию флюида и его реакцию с рудокластами.

Очевидно, что сценарий взаимодействия рудного материала с флюидом определяется пористостью и проницаемостью породы. Если пористость закрытая (т.е. нет обмена флюидом между разными участками осадочного слоя), то локальное равновесие достигается в контакте пор (флюида) с отдельными минеральными агрегатами, слагающими гравелит, среди которых могут быть и обломки окружающих пород. Если она открытая, то химический состав системы стабилизируется в равновесии со всем веществом слоя. Следует заметить, что пористость в кластогенных рудных слоях уменьшается в результате отложения аутигенных

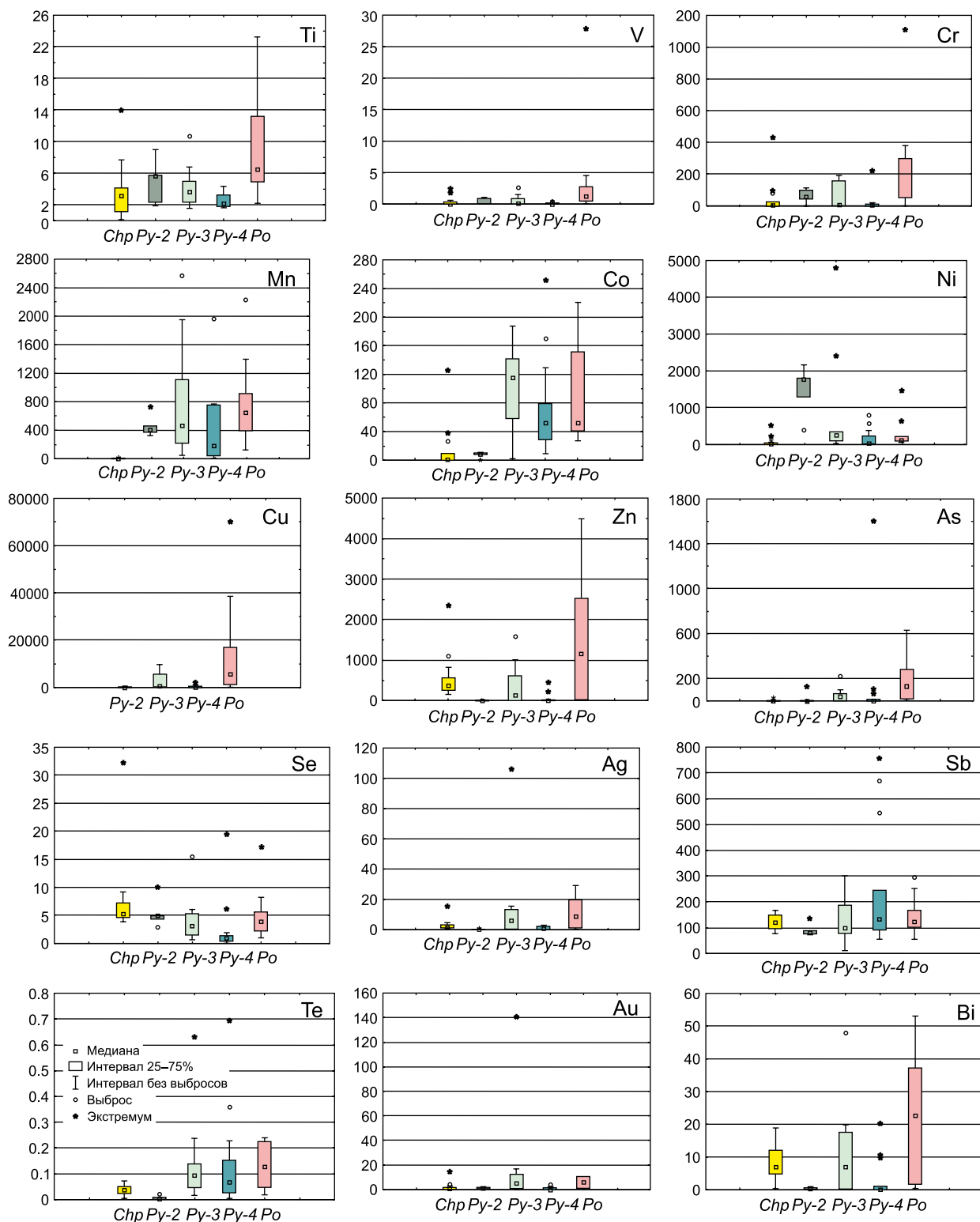


Рис. 6. Сравнительное распределение некоторых элементов-примесей в сульфидах преобразованных серпентинит-сульфидных гравелитов Ишкининского месторождения, г/т.

Chp – халькопирит, *Po* – пирротин, *Py-2*, -3, -4 – пирит-2, -3 и -4 соответственно.

Fig. 6. Comparative trace element patterns of sulfides from transformed serpentinite-sulfide gravelites of the Ishkino deposit, ppm.

Chp – chalcopyrite, *Po* – pyrrhotite, *Py-2*, -3, -4 – pyrite-2, -3, -4, respectively.

Таблица 2. Содержание элементов-примесей в хромите и магнетите Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения (обр. P9987A), г/т
Table 2. Trace element contents of chromite and magnetite of the Ishkinino Co-bearing massive sulfide deposits (sample P9987A), ppm

№ п.п.	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	Au	Tl	Pb	Bi	U
Хромит																					
1	1946	1455	430 000	2140	561	624	12.24	1651	1.39	0.55	0.14	0.04	0.12	0.04	0.02	0.03	0.02	0.00	0.07	0.01	0.003
2	2212	1528	470 000	2307	425	719	1.40	1674	1.60	3.60	0.04	0.03	0.14	0.09	0.09	0.49	0.05	0.19	0.01	0.01	0.001
3	1938	1543	440 000	2105	473	659	0.59	1656	3.88	3.25	0.13	0.00	0.38	0.02	0.06	0.37	0.00	0.01	0.05	0.00	0.000
Ср.	2032	1509	446 667	2184	486	667	4.74	1660	2.29	2.47	0.11	0.03	0.22	0.05	0.06	0.30	0.02	0.07	0.05	0.01	0.002
Ст.	156	47.00	20 817	108	68.73	47.96	6.50	12.34	1.38	1.67	0.06	0.02	0.14	0.04	0.03	0.24	0.03	0.11	0.03	0.01	0.001
М	1946	1528	440 000	2140	473	659	1.40	1656	1.60	3.25	0.13	0.03	0.14	0.04	0.06	0.37	0.02	0.01	0.05	0.01	0.001
Магнетит																					
4	0.29	0.32	0.43	8895	147	185	0.06	14.88	0.83	3.32	0.39	0.07	0.06	0.12	0.03	0.07	0.02	0.00	0.05	0.07	0.026
5	3.60	1.13	72.01	8176	31.32	74.75	5.08	17.55	0.84	1.64	0.25	0.25	0.04	1.59	0.21	0.05	0.02	0.00	0.15	0.13	0.070
6	23.05	2.23	160	2574	752	1234	53.43	30.72	0.87	5.85	0.53	3.20	0.37	4.72	0.69	0.16	0.01	0.04	0.22	1.75	0.459
7	5.30	0.28	171	2390	34.92	34.94	30.59	182	2.73	0.34	0.56	0.03	0.87	20.24	0.73	0.32	0.02	0.01	0.34	0.00	0.464
8	158	106	18 659	132	38.67	19.02	0.28	20.61	1.46	0.07	0.08	0.08	0.39	0.83	0.12	0.21	0.00	0.00	0.14	0.00	0.002
9	263	69.31	14 366	3642	17.13	11.96	388	58.28	0.96	2.65	0.01	0.01	0.18	0.96	0.13	0.53	0.01	0.00	0.38	0.01	0.091
10	205	127	12 191	387	32.29	21.02	152	16.50	1.87	2.10	0.04	0.07	0.12	1.29	0.06	0.26	0.02	0.01	0.92	0.00	0.049
11	28.04	2.54	29.83	2243	4.34	6.32	2144	22.36	2.74	3.66	0.39	0.03	1.24	3.48	1.21	1.06	0.08	0.04	0.04	0.04	0.111
12	6.63	0.11	19.34	2580	2.10	1.39	5417	30.12	1.74	2.26	0.37	0.19	0.36	0.32	0.20	0.53	0.03	0.04	0.14	0.09	0.021
13	3.10	0.22	4.19	9666	0.55	0.93	142	38.57	2.06	2.29	0.51	0.05	0.20	0.62	0.03	0.06	0.03	0.01	0.05	0.00	0.025
14	45.72	8.20	353	5505	159	331	12053	47.18	2.73	4.99	0.40	0.89	0.06	0.95	0.38	1.44	0.01	0.16	0.09	1.13	0.089
15	5.62	0.04	0.97	7891	0.32	7.69	2.08	12.28	0.48	0.30	0.47	0.06	0.05	0.18	0.03	0.68	0.01	0.00	0.02	0.00	0.008
16	12.60	0.20	3.24	3781	637	2656	434	45.93	6.84	0.23	0.63	3.00	0.37	0.31	0.11	3.78	0.04	0.01	0.13	7.72	0.021
Ср.	58.53	24.42	3541	4451	143	354	1602	41.29	2.01	2.28	0.36	0.61	0.33	2.74	0.30	0.70	0.02	0.02	0.21	0.84	0.11
Ст.	89.31	45.15	6710	3243	251	770	3491	44.57	1.65	1.84	0.20	1.13	0.36	5.43	0.36	1.01	0.02	0.04	0.24	2.14	0.16
М	12.60	1.13	72.01	3642	32.29	21.02	142	30.12	1.74	2.26	0.39	0.07	0.20	0.95	0.13	0.32	0.02	0.01	0.14	0.04	0.05

Таблица 3. Исходный состав твердых реагентов для моделирования процесса диагенеза, ат. кол-во
Table 3. Initial composition of solid reagents for modeling diagenetic process, atomic amounts

	Реагент	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	H	C	O	
1	Серпентинит, 1 кг	6.5874	0.1098	1.3760	0.0127	8.8973	0.0731	0.0323	0.0053	14.0016	0.0731	31.4449	
2	Серпентинит, 10 об. %	0.937	0.0312	0.17	0.0018	1.2655	0.011	0.092	0.0015	2.02	0.0104	4.4725	
3	Пирит, Дергамышское месторождение, 1 кг			8.0577	0.0062								
4	Пирит, Дергамышское месторождение, 30 об. %			2.1317	0.0016								
5	Халькопирит, 25 об. %			1.4369									
6	Пирротин, 20 об. %			2.0726									
7	Хромит, 15 об. %			2.3687									
8	Пирит-1, поле Победа, 1 кг			8.2726	0.0018								
9	Пирит-2, поле Победа, 1 кг			8.2905	8.919×10 ⁻⁵							2.4623	
10	Пирротин, поле Победа, 1 кг			11.2808	8.373×10 ⁻⁴								
	Реагент	S	Cu	Zn	Ni	Co	Pb	As	Se	Ag	Cd	Au	Cr
1*	Серпентинит, 1 кг	0.0670	1.865×10 ⁻⁴	4.985×10 ⁻⁴	0.0322	1.649×10 ⁻³	3.789×10 ⁻⁵	1.201×10 ⁻⁴					
2*	Серпентинит, 10 об. %	0.0095	2.652×10 ⁻⁵	7.091×10 ⁻⁵	4.578×10 ⁻³	2.346×10 ⁻⁴	5.389×10 ⁻⁶	1.709×10 ⁻⁵					
3	Пирит, Дергамышское ме- сторождение, 1 кг	16.4571 [†]	0.0771	0.0187	0.0127	0.1494		2.883×10 ⁻³	0.0022	0.0012			
4	Пирит, Дергамышское ме- сторождение, 30 об. %	4.3538 [†]	0.0204	0.0049	0.0034	0.0395		7.627×10 ⁻⁴	5.863×10 ⁻⁴	3.105×10 ⁻⁴			
5	Халькопирит, 25 об. %	2.8738	1.4369										
6	Пирротин, 20 об. %	2.3687											
7	Хромит, 15 об. %												1.2311
8	Пирит-1, поле Победа, 1 кг	16.5764 [†]	0.022	0.0199	0.0109	2.036×10 ⁻⁴	3.088×10 ⁻⁴	0.0043	5.193×10 ⁻⁵	8.158×10 ⁻⁵	3.114×10 ⁻⁵	2.538×10 ⁻⁶	
9	Пирит-2, поле Победа, 1 кг	16.587 [†]	0.0173	1.529×10 ⁻³	0.0016	3.02×10 ⁻³	8.156×10 ⁻⁴	0.0035	6.586×10 ⁻⁴	2.874×10 ⁻⁴	6.227×10 ⁻⁶	2.538×10 ⁻⁶	
10	Пирротин, поле Победа, 1 кг	9.8811 [†]	0.0173	9.176×10 ⁻³	1.278×10 ⁻⁴	5.091×10 ⁻⁶	3.861×10 ⁻⁴	1.602×10 ⁻⁴	4.053×10 ⁻⁵	5.284×10 ⁻⁵	6.227×10 ⁻⁶	1.015×10 ⁻⁶	

Примечание. 1, 2 – средний химический состав (34 анализа) серпентинита Ишкенинского месторождения (Мелекесцева, 2007); 3, 4 – химический состав пирита Дергамышского месторождения (Масленников и др., 2014, табл. 1.1); 5–7 – стехиометрический состав минералов; 8–10 – состав сульфидов гидротермального поля Победа (Maslennikov et al., 2020, табл. 3, 4). Для модельных расчетов исходный состав пересчитывался на атомные количества элемента в 1 кг вещества. Содержания H_2O и потерь при прокаливании объединены. Объемные проценты рассчитывались на молярные количества в 1 кг. Предполагалось, что весь CaO в серпентините входит в состав кальцита. В расчетах принималось округление до 9-го знака после запятой. Пирит поля Победа принят в расчет в качестве примера разных соотношений Ni/As. * – S и As из состава серпентинизированного гарцбургита гидротермального поля Рейнбой (Fouquet et al., 2010), [†] – расчетные значения.

Note. 1, 2 – average chemical composition (34 analyses) of serpentinites of the Ishkenino deposit (Melekestseva, 2007); 3, 4 – chemical composition of pyrite of the Dergamysh deposit (Table 1.1, Maslennikov et al., 2014); 5–7 – stoichiometric composition of minerals; 8–10 – composition of sulfides of the Pobeda hydrothermal sulfide field (Tables 3, 4, Maslennikov et al., 2020). For modeling, the initial composition was recalculated to atomic amounts in 1 kg of matter. The contents of H_2O and losses on ignition were combined. The volumetric percent were calculated to mole amounts in 1 kg. It is suggested that the entire CaO in serpentinite is included into calcite. The modeling numbers were approximated to ninth sign after comma. Pyrite of the Pobeda hydrothermal sulfide field is taken into account as example of various Ni/As ratios. * – the S and As contents are taken from the composition of the serpentinized harzburgite of the Rainbow hydrothermal sulfide field (Fouquet et al., 2010), [†] – calculated values.

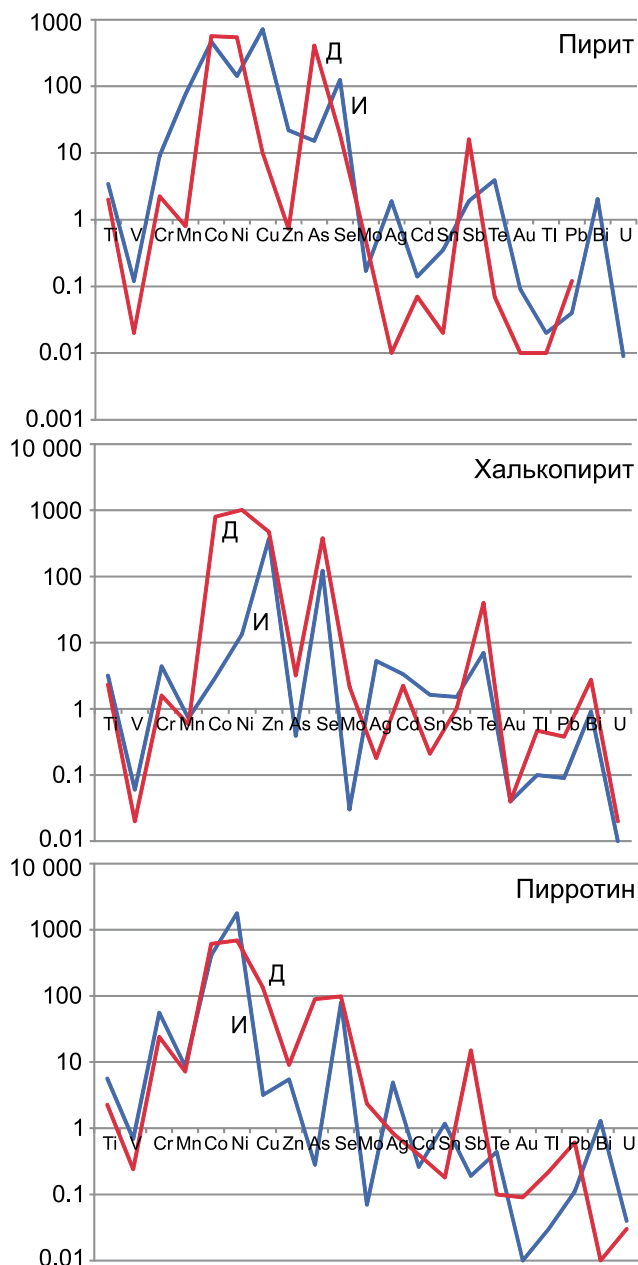


Рис. 7. Сравнение содержаний элементов-примесей в сульфидах Ишкининского (И) и Дергамышского (Д) кобальт-медноколчеданных месторождений, г/т.

Fig. 7. Comparison of trace element contents in sulfides of the Ishkinino (И) and Dergamysh (Д) Co-bearing massive sulfide deposits, ppm.

сульфидных минералов и сквозная фильтрация раствора может полностью прекратиться. Эти два сценария поведения системы в зависимости от проницаемости пород были реализованы нами при физико-химическом моделировании процессов диагенеза рудных песчаников и оценке параметров, влияющих на отложение аутигенного никелина.

ОБСУЖДЕНИЕ

Последовательность минералообразования. Совместное нахождение обломков сульфидов, хромита и вмещающих пород в кластогенных рудах Ишкининского месторождения свидетельствует об одновременном их разрушении на морском дне (Мелекесцева, 2007). Отсутствие среди обломков зональных почек, колломорфных агрегатов, апопирротинового пирита, типичных для первичных гидротермальных колчеданных руд и продуктов их разрушения (Сафина, Масленников, 2009), и повсеместное развитие псевдоморфных агрегатов указывают на существенное постседиментационное преобразование обломочных руд Ишкининского месторождения.

Сохранившаяся обломочная текстура преобразованных серпентинит-сульфидных гравелитов Ишкининского месторождения, отсутствие в них расщепления и теней давления позволяют нам предполагать, что преобразования носили диагенетический, а не метаморфический характер (Encyclopedia..., 2003). Идиоморфный облик кристаллов кобальтина с включениями герсдорфита, никелина и самородного золота и его замещение всеми сульфидами свидетельствуют об их наиболее раннем происхождении, вероятно на стадии раннего диагенеза (рис. 8). Возможность раннедиагенетического происхождения косвенно подтверждается находками диагенетических кобальтина и герсдорфита на медном месторождении Купфершифер (Польша) (Large et al., 1999), аргиллитах п-ова Мурото (Япония) (Matsubara et al., 1993) и черносланцевых

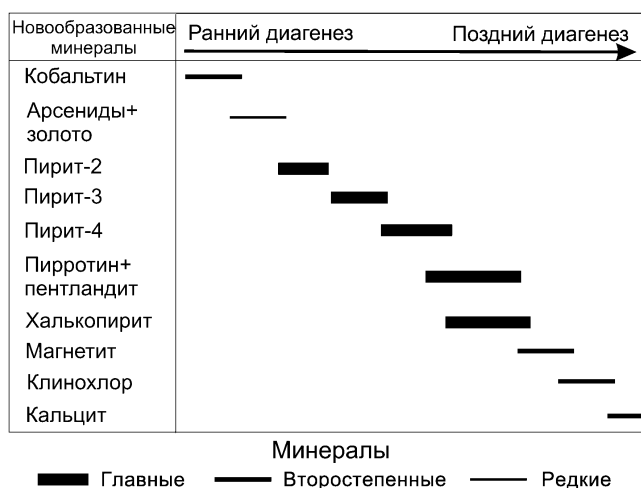


Рис. 8. Последовательность образования аутигенных минералов в серпентинит-сульфидных гравелитах Ишкининского месторождения.

Fig. 8. Sequence of formation of authigenic minerals in serpentinite-sulfide gravelites of the Ishkinino deposit.

отложениях Большого Кавказа (Глазырина, Глазырин, 2011). Аутигенное самородное золото – неотъемлемый компонент всех тонкослоистых руд слабометаморфизованных колчеданных месторождений Урала (Maslennikov et al., 2019).

Дальнейшее минералообразование (см. рис. 8) происходило последовательно от раннего к позднему диагенезу и завершилось замещением клинхлором сульфидов, магнетита и хромита и формированием кальцитовых прожилков. Образование последних происходило в уже литифицированном гравелите, что дополнительно подтверждает диагенетическое происхождение сульфидов. Обломочные руды, преобразованные в результате диагенетических процессов и во многом утратившие первичные обломочные черты, недавно было предложено называть рудными диагенитами (Maslennikov et al., 2019), что важно при определении стадий преобразования, которым подверглись руды.

Распределение ЭП в минералах. По текстурно-структурным особенностям и минеральному составу сульфиды из преобразованных серпентинит-сульфидных гравелитов Ишкининского месторождения подобны диагенетически преобразованным пирит-халькопирит-пирротиновым гравелитам соседнего Дергамышского месторождения (Maslennikov et al., 2019; Мелекесцева и др., 2020), однако имеют свои геохимические особенности. По сравнению с сульфидами Дергамышского месторождения изученные сульфиды Ишкининского месторождения обогащены “литогенными” (Масленников и др., 2014) элементами – Ti, V и Cr, что отражает повсеместное развитие хромита и магнетита в рудах. Разновидности диагенетического пирита Ишкининского месторождения обогащены большинством ЭП, а позднедиагенетические пирротин и халькопирит обеднены большинством ЭП (см. табл. 1, рис. 7). Обеднение халькопирита и пирротина Ишкининского месторождения ЭП (см. рис. 7) может отражать большую степень постседиментационной проработки (увеличение температуры?) обломочных руд. Косвенно это может подтверждаться пониженными содержаниями Te в халькопирите (Maslennikov et al., 2009). Повышение температуры преобразования рудокластических отложений Ишкининского месторождения, возможно, отражено в росте Co/Ni отношения от пирита-2 (1.93, здесь и далее медиана) к пириту-3 (4.53) и пириту-4 (5.73). Отношение этих элементов часто используется как критерий условий образования, в частности, считается, что содержание Co в пирите увеличивается с ростом температуры (Huston et al., 1995).

Общий низкий уровень содержаний ЭП в минералах Ишкининского месторождения, скорее всего, также связан с существенным постседиментационным преобразованием обломочных руд. Обеднение позднедиагенетических сульфидов относительно раннедиагенетических установлено в суль-

фидных конкрециях из рудных диагенитов Сафьяновского, Талганского и Дергамышского месторождений на Урале (Safina et al., 2020). Первичные генерации сульфидов на Ишкининском месторождении не сохранились, однако, к примеру, на соседнем Дергамышском месторождении концентрации Co и Ni в ранних (“гидротермальных”) генерациях пирита и марказита достигают первых тысяч граммов на тонну и уменьшаются к последующим (диагенетическим) генерациям (Масленников и др., 2014). При диагенетическом преобразовании обломочных руд происходит высвобождение ЭП из ранних сульфидов, что приводит к формированию аутигенных акцессорных минералов: самородного золота, сульфидов арсенидов, теллуридов, селенидов (Maslennikov et al., 2019). Источником для образования многочисленных сульфидов арсенидов и арсенидов Co и Ni на Ишкининском месторождении, скорее всего, послужили несохранившиеся богатые Co и Ni первичные сульфиды. Это же касается и Au, содержания которого в сульфидах Ишкининского месторождения крайне низкие (см. табл. 1), что указывает на отсутствие его “невидимой формы”. Повышенные содержания Zn в халькопирите, скорее всего, свидетельствуют о микроскопических включениях сфалерита, звездчатые агрегаты которого ранее были обнаружены в халькопирите (Мелекесцева, 2007). Это же следует и из положительной корреляции между содержаниями Cu и Zn в пирите-4.

Термодинамическое моделирование. Результаты термодинамического моделирования не противоречат предположению о диагенетическом формировании арсенидной минерализации. Значение П/Р при диагенезе рудных песчаников в наших расчетах соответствует теоретическим оценкам, приведенным в работе (Fisher, Narasimhan, 1991). Установлено (табл. 4), что появление никелина в сценарии “проточного реактора” происходит при более низких концентрациях твердых веществ, чем в схеме общего соотношения П/Р. Это может объясняться тем, что при взаимодействии флюида с твердыми фазами Ni и As накапливаются в растворе и раньше достигают концентрации насыщения для никелина, чем во втором случае. Также установлено, что, например, отношение П/Р увеличивается в ряду от пирротина к пириту-2 поля Победа и не зависит как от соотношений элементов Ni, As, S в исходных минеральных агрегатах, так и от pH раствора (см. табл. 4). Однако выявлена четкая зависимость отношения П/Р при появлении никелина от Eh среды. Значение П/Р в системе возрастает более чем в 600 раз с увеличением Eh на 0.18 В. Мышьяк в растворе присутствует в трехвалентной форме, и преобладающей частицей является $H_3AsO_3^0$ (Масленников и др., 2016). Одновременно при существенном уменьшении концентрации анионов HSO_4^- и SO_4^{2-} возрастает содержание двухвалентной серы в виде HS^- и H_2S^0 .

Таблица 4. Параметры появления никелина при различных соотношениях порода–раствор
Table 4. Parameters of formation of nickeline at various rock–fluid ratios

№ п.п.	Вещество	П/Р		S		Ni		As		Ni/As	S/Ni	S/As	Eh	pH
		Реактор	ξ	Реактор	ξ	Реактор	ξ	Реактор	ξ					
1	Пирротин поля Победа	0.01	0.04	0.10	0.39	1.34×10 ⁻⁶	5.09×10 ⁻⁶	1.68×10 ⁻⁶	6.38×10 ⁻⁶	0.798	77323.079	61692.585	-0.46	6.18
2	Рудокластит, Ишкининское месторождение	0.07	0.10	0.62	0.95	5.16×10 ⁻⁴	7.93×10 ⁻⁴	5.07×10 ⁻⁵	7.80×10 ⁻⁵	10.174	1199.398	12202.507	-0.36	6.19
3	Пирит, Дерга- мышское место- рождение	0.36	0.53	5.80	8.51	4.56×10 ⁻³	6.69×10 ⁻³	1.04×10 ⁻³	1.52×10 ⁻³	4.397	1271.259	5589.796	-0.32	6.20
4	Серпентинит	0.48	0.79	0.03	0.05	0.015	0.026	5.77×10 ⁻⁵	9.54×10 ⁻⁵	268.049	2.081	557.898	-0.34	6.23
5	Пирит-1 поля Победа	3.84	5.01	63.65	83.08	0.042	0.055	0.016	0.021	2.561	1515.372	3881.032	-0.29	6.17
6	Пирит-2 поля Победа	6.60	7.94	109.47	131.76	0.011	0.013	0.023	0.026	0.473	10140.512	4798.156	-0.28	6.10

Примечание. П/Р – расчетное отношение порода/раствор в условиях гетерофазного равновесия. Реактор – атомное количество элемента, при котором происходит появление никелина по сценарию проточного реактора (Карпов и др., 1995; Чудненко, 2010), ξ – то же по сценарию общего соотношения П/Р Хелгесона (Helgeson, 1968). S, Ni, As – атомные количества элемента в момент появления никелина. Ni/As, S/Ni, S/As – отношения молярных количеств элементов в исходной породе. В расчетах с пирротинном и пиритом-2 поля Победа появляется лешлингит.

Note. П/Р – calculated rock/fluid ratio under conditions of heterophase equilibrium. Реактор – atomic amount of element, at which nickeline forms in flowing reactor scenario (Karpov et al., 1995; Chudnenko, 2010); ξ – the same following scenario of a general П/Р ratio of (Helgeson, 1968). S, Ni, As – atomic amounts of element in the moment of formation of nickeline. Ni/As, S/Ni, S/As – ratios of mole amounts of elements in initial rock. The calculations with pyrrhotite and pyrite-2 of the Pobeda hydrothermal sulfide field also yield löllingite.

Процесс растворения первичных минералов приводит к насыщению межфазной жидкости по отношению к новым минеральным фазам, которые начинают отлагаться в межзерновом пространстве (Ruiz-Agudo et al., 2014). Содержания Ni и As в морской воде очень низкие – $8.2 \cdot 10^{-9}$ и $1.6 \cdot 10^{-8}$ моль/кг соответственно (Steele et al., 2010), поэтому она не может служить источником металлов для формирования никелина. Наши расчеты показывают, что источником Ni и As в большей степени являются сульфидные минералы, а также обломки пород, в данном случае – серпентинитов. Главное условие отложения никелина при диагенезе – повышенный восстановительный потенциал системы, буферимый составом сульфидных агрегатов гравелитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новые минералого-геохимические данные по диагенетически преобразованным серпентинит-сульфидным гравелитам Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения на Южном Урале и их сравнительный анализ с результатами предыдущих исследований подобных обломочных руд Дергамышского, Сафьяновского, Талганского и других колчеданных месторождений Урала показывают, что их преобразования носят диагенетический характер. Диагенетическое преобразование обломочных руд Ишкининского месторождения привело к формированию аутигенных кобальтина, герсдорфита, никелина и самородного золота в результате высвобождения элементов-примесей из первичных гидротермальных сульфидов, что также отразилось на общем низком уровне содержания элементов-примесей в поздних сульфидных минералах. Главные элементы-примеси руд месторождения (Co и Ni) присутствуют не только в сульфидах, но и в оксидах. Хромит также концентрирует часть Zn, а магнетит содержит Cu, что может сказаться на неполном извлечении этих компонентов в случае разработки месторождения. Селен содержится также и в пирите в сопоставимых количествах. Теллур главным образом концентрируется в позднем пирите. Золото содержится только в самородной форме, что практически исключает риски его потери при попутной добыче. Термодинамическое моделирование процессов диагенеза в обломочных рудах подтверждает возможность образования As-содержащих фаз (в частности, никелина) при температурах $\leq 200^\circ\text{C}$.

Благодарности

Авторы благодарны Р. Ларжу и Л. Данюшевскому за возможность аналитических работ в Университете Тасмании, [С.П. Масленниковой] – за пересчеты LA ICP MS анализов, Н.Р. Аюповой и Н.П. Сафиной – за обсуждение результатов работы и анонимному рецензенту, чьи замечания позволили улучшить рукопись.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Артемьев Д.А., Блинов И.А. (2019) Минералого-геохимические особенности конкреций пирита из сульфидных турбидитов Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал). *Литология и полез. ископаемые*, (6), 518-539. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524876659-662>
- Глазырина Н.В., Глазырин Е.А. (2011) Кобальтин-пентландит-пирротиновая аутигенная сульфидная минерализация черносланцевых отложений. *Записки РМО*, (1), 83-90.
- Зайков В.В. (2006) Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин: на примере колчеданоносных зон Урала и Сибири. М.: Наука, 429 с.
- Зайков В.В., Мелекесцева И.Ю., Артемьев Д.А., Юминов А.М., Симонов В.А., Дунаев А.Ю. (2009) Геология и колчеданное оруденение южного фланга Главного Уральского разлома. Миасс: Геотур, 376 с.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Кулик Д.А., Павлов А.Л., Третьяков Г.А., Кашик С.А. (1995) Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий. *Геология и геофизика*, **36**(4), 3-21.
- Масленников В.В. (2012) Морфогенетические типы колчеданных залежей как отражение режимов вулканизма. *Литосфера*, (5), 96-113.
- Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Третьяков Г.А., Мелекесцева И.Ю., Сафина Н.П., Белогуб Е.В., Ларж Р.Р., Данюшевский Л.В., Целуйко А.С., Гладков А.Г., Крайнев Ю.Д. (2014) Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 340 с. <https://elibrary.ru/item.asp?id=23720644>
- Масленников В.В., Мелекесцева И.Ю., Масленникова А.В., Третьяков Г.А., Масленникова С.П., Аюпова Н.Р., Сафина Н.П., Филиппова К.А., Удачин В.Н., Целуйко А.С., Аминов П.Г. (2016) Дифференциация токсичных элементов в условиях литогенеза и техногенеза колчеданных месторождений. Екатеринбург: УрО РАН, 368 с.
- Мелекесцева И.Ю. (2007) Гетерогенные кобальт-медноколчеданные месторождения в ультрамафитах палеоостроводужных структур. М.: Наука, 245 с.
- Мелекесцева И.Ю., Масленников В.В., Масленникова С.П. (2020) Элементы-примеси в сульфидах Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения, Южный Урал: форма нахождения и источники вещества. *Литосфера*, (4), 499-516. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-4-499-516>
- Перцев А.Н., Бортников Н.Б., Власов Е.А., Бельтнев В.Е., Добрецова И.Г., Агеева О.А. (2012) Современные колчеданные залежи рудного района Семёнов (Срединно-Атлантический хребет, $13^\circ 31'$ с.ш.): характеристика ассоциирующих пород внутреннего океанического комплекса и их гидротермальных изменений. *Геол. рудн. месторождений*, **54**, 400-415.
- Сафина Н.П., Масленников В.В. (2009) Рудокластические отложения Яман-Касинского и Сафьяновского колчеданных месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 260 с.
- Чудненко К.В. (2010) Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 287 с.

- Dias Á.S., Mills R.A., Ribeiro da Costa I., Costa R., Taylor R.N., Cooper M.J., Barriga F.J.A.S. (2010) Tracing fluid–rock reaction and hydrothermal circulation at the Saldanha hydrothermal field. *Chem. Geol.*, **273**, 168–179. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.02.020
- Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks. (2003) (Eds G.V. Middleton et al.) Kluwer Academic Publishers, 805 p.
- Fairbridge R.W. (1983) Syndiagenesis-anadiagenesis-epidiagenesis: phase of lithogenesis. *Diagenesis in sediments and sedimentary rocks* (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier, Amsterdam, L., N. Y., 2, 17–114.
- Fisher A.T., Narasimhan T.N. (1991) Numerical simulations of hydrothermal circulation resulting from basalt intrusions in a buried spreading center. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **103**, 100–115. https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90153-9
- Fouquet Y., Cambon P., Etoubleau J., Charlou J.-L., Ondréas H., Barriga F.J.A.S., Cherkashov G., Semkova T., Poroshina I., Bohn M., Donvall J.P., Henry K., Murphy P., Rouxel O. (2010) Geodiversity of hydrothermal processes along the Mid-Atlantic Ridge and ultramafic-hosted mineralization: A new type of oceanic Cu–Zn–Co–Au volcanogenic massive sulfide deposits. (Eds P.A. Rona, C.W. Devey, J. Dymont, B.J. Murton). *Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges*. AGU Geophysical Monograph, 321–368.
- Gruen G., Weis P., Driesner T., Heinrich C.A., De Ronde C.E.J. (2014) Hydrodynamic modeling of magmatic-hydrothermal activity at submarine arc volcanoes, with implications for ore formation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **404**, 307–318. http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.041
- Helgeson H.C. (1968) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 853–877. https://doi.org/10.1016/0016-7037(68)90100-2
- Huston D.L., Sie S.H., Suter G.F., Cooke D.R., Both R.A.Q. (1995) Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic hosted massive sulfide deposits. Pt I. Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite. Pt II. Selenium levels in pyrite comparison with $\delta^{34}\text{S}$ values and implication for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Econ. Geol.*, **90**, 1167–1196. doi.org/10.2113/gsecongeo.90.5.1167
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. (1997) Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibrium, and numerical algorithms. *Amer. J. Sci.*, **297**, 767–806. doi: 10.2475/ajs.297.8.767
- Large D.J., Sawlowicz Z., Spratt J. (1999) A cobaltite-framboidal pyrite association from the Kupferschiefer: possible implications for trace element behaviour during the earliest stages of diagenesis. *Mineral. Mag.*, **63**(3), 353–361. https://doi.org/10.1180/002646199548574
- Marques A.F.A., Barriga F.J.A.S., Chavagnac V., Fouquet Y. (2006) Mineralogy, geochemistry, and Nd isotope composition of the Rainbow hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Mineral. Depos.*, **41**, 52–67. https://doi.org/10.1007/s00126-005-0040-8
- Marques A.F.A., Barriga F.J.A.S., Scott S.D. (2007) Sulfide mineralization in an ultramafic-rock hosted seafloor hydrothermal system: from serpentinization to the formation of Cu–Zn–(Co)-rich massive sulfides. *Mar. Geol.*, **245**, 20–39. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2007.05.007
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical Features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, **9**(3), 150. https://doi.org/10.3390/min9030150
- Maslennikov V.V., Cherkashev G., Artem'ev D.A., Firstova A., Large R.R., Tseluyko A.S., Kotlyarov V.A. (2020) Pyrite varieties in massive sulfide microfacies on Pobeda hydrothermal fields, Mid-Atlantic Rise 17°07'–17°08': LA-ICP-MS data deciphering. *Minerals*, **10**(7), 622. https://doi.org/10.3390/min10070622
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2009) 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-ICPMS). *Econ. Geol.*, **104**, 1111–1141. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.8.1111
- Matsubara S., Saito Y., Kato A. (1993) Cobalt and nickel minerals from Nabae Coast, Muroto City, Kochi Prefecture, Japan. *Bull. Natn. Sci. Mus., Tokyo, Ser. C*, **19**(4), 127–137.
- 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. (2017) Gold- and silver-rich massive sulfides from the Semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13' N, Mid-Atlantic Ridge: A case of magmatic contribution? *Econ. Geol.*, **112**, 741–773. https://doi.org/10.2113/econgeo.112.4.741
- 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. (2014) Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13°30.87' N): Evidence for phase separation and magmatic input. *Mar. Geol.*, **349**, 37–54. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2013.12.013
- Melekestseva I.Yu., Zaykov V.V., Nimis P., Tret'yakov G.A., Tessalina S.G. (2013) Cu–(Ni–Co–Au)-bearing massive sulfide deposits associated with mafic-ultramafic rocks of the Main Urals Fault, South Urals: Geological structures, ore textural and mineralogical features, comparison with modern analogs. *Ore Geol. Rev.*, **52**, 18–36. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.03.005
- Ruiz-Agudo E., Putnis C.V., Putnis A. (2014) Coupled dissolution and precipitation at mineral–fluid interfaces. *Chem. Geol.*, **383**, 132–146. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.06.007
- Safina N.P., Melekestseva I.Yu., Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Artem'ev D.A., Blinov I.A. (2020) Authigenesis at the Urals massive sulfide deposits: insight from pyrite nodules hosted in ore diagenites. *Minerals*, **10**, 193. doi:10.3390/min10020193
- Steele J.H., Thorpe S.A., Turekian K.K. (2010) Marine chemistry and geochemistry: A derivative of encyclopedia of ocean sciences, 2nd ed. L., Elsevier, 631 p.
- Toffolo L., Nimis P., Tret'yakov G.A., Melekestseva I.Y., Beltenev V.E. (2020) Seafloor massive sulfides from mid-ocean ridges: Exploring the causes of their

geochemical variability with multivariate analysis. *Earth-Sci. Rev.*, **201**, 102958. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102958>

REFERENCES

- Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Artem'ev D.A., Blinov I.A. (2019) Mineralogical and Geochemical Features of Pyrite Nodules from Sulfide Turbidites in the Talgan Cu-Zn Massive Sulfide Deposit (Southern Urals). *Lithol. Mineral. Res.*, **54**, 447-464. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524876659-662>
- Chudnenko K.V. (2010) Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications. Novosibirsk, Geo Publ., 287 p. (In Russ.)
- Dias Á.S., Mills R.A., Ribeiro da Costa I., Costa R., Taylor R.N., Cooper M.J., Barriga F.J.A.S. (2010) Tracing fluid-rock reaction and hydrothermal circulation at the Saldanha hydrothermal field. *Chem. Geol.*, **273**, 168-179. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.02.020
- Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks. (2003) (Eds G.V. Middleton et al.). Kluwer Academic Publishers, 805 p.
- Fairbridge R.W. (1983) Syndiagenesis-anadiagenesis-epidiagenesis: phase of lithogenesis. *Diagenesis in sediments and sedimentary rocks* (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier, Amsterdam, L., N. Y., 2, 17-114.
- Fisher A.T., Narasimhan T.N. (1991) Numerical simulations of hydrothermal circulation resulting from basalt intrusions in a buried spreading center. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **103**, 100-115. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(91\)90153-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90153-9)
- Fouquet Y., Cambon P., Etoubleau J., Charlou J.-L., Ondreas H., Barriga F.J.A.S., Cherkashov G., Semkova T., Poroshina I., Bohn M., Donvall J.P., Henry K., Murphy P., Rouxel O. (2010) Geodiversity of hydrothermal processes along the Mid-Atlantic Ridge and ultramafic-hosted mineralization: A new type of oceanic Cu-Zn-Co-Au volcanogenic massive sulfide deposits. (Eds P.A. Rona, C.W. Devey, J. Dymont, B.J. Murton). *Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ocean ridges*. AGU Geophysical Monograph, 321-368.
- Glazyrina N.V., Glazyrin E.A. (2011) Cobaltite-pentlandite-pyrrhotite authigenic sulfide mineralization of black shales. *Zapiski RMO*, (1), 83-90. (In Russ.)
- Gruen G., Weis P., Driesner T., Heinrich C.A., De Ronde C.E.J. (2014) Hydrodynamic modeling of magmatic-hydrothermal activity at submarine arc volcanoes, with implications for ore formation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **404**, 307-318. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.041>
- Helgeson H.C. (1968) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 853-877. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(68\)90100-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(68)90100-2)
- Huston D.L., Sie S.H., Suter G.F., Cooke D.R., Both R.A.Q. (1995) Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic hosted massive sulfide deposits. Pt I. Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite. Pt II. Selenium levels in pyrite comparison with $\delta^{34}\text{S}$ values and implication for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Econ. Geol.*, **90**, 1167-1196. doi.org/10.2113/gsecongeo.90.5.1167
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Bychinsky V.A., Kulik D.A., Pavlov A.L., Tret'yakov G.A., Kashik S.A. (1995) Minimization of free energy in calculations of heterogeneous equilibria. *Geol. Geofiz.*, **36**(4), 3-21. (In Russ.)
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. (1997) Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibrium, and numerical algorithms. *Amer. J. Sci.*, **297**, 767-806. doi: 10.2475/ajs.297.8.767
- Large D.J., Sawlowicz Z., Spratt J. (1999) A cobaltite-framboidal pyrite association from the Kupferschiefer: possible implications for trace element behaviour during the earliest stages of diagenesis. *Mineral. Mag.*, **63**(3), 353-361. <https://doi.org/10.1180/002646199548574>
- Marques A.F.A., Barriga F.J.A.S., Chavagnac V., Fouquet Y. (2006) Mineralogy, geochemistry, and Nd isotope composition of the Rainbow hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. *Mineral. Dep.*, **41**, 52-67. <https://doi.org/10.1007/s00126-005-0040-8>
- Marques A.F.A., Barriga F.J.A.S., Scott S.D. (2007) Sulfide mineralization in an ultramafic-rock hosted seafloor hydrothermal system: from serpentinization to the formation of Cu-Zn-(Co)-rich massive sulfides. *Mar. Geol.*, **245**, 20-39. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2007.05.007>
- Maslennikov V.V. (2012) Morphogenetic types of massive sulfide bodies as a reflection of volcanic regimes. *Lithosphere (Russia)*, (5), 96-113. (In Russ.)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tret'yakov G.A., Melekestseva I.Yu., Safina N.P., Belogub E.V., Large R.R., Danyushevskii L.V., Tseluiko A.S., Krainev Yu.D. (2014) Toxic elements in massive sulfide systems. Ekaterinburg, RIO UB RAS Publ., 340 p. (In Russ.). <https://elibrary.ru/item.asp?id=23720644>
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluiko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, **9**(3), 150. <https://doi.org/10.3390/min9030150>
- Maslennikov V.V., Cherkashev G., Artem'ev D.A., Firstova A., Large R.R., Tseluiko A.S., Kotlyarov V.A. (2020) Pyrite varieties in massive sulfide microfacies on Pobeda hydrothermal fields, Mid-Atlantic Rise 17°07'–17°08': LA-ICP-MS data deciphering. *Minerals*, **10**(7), 622. <https://doi.org/10.3390/min10070622>
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2009) 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-ICPMS). *Econ. Geol.*, **104**, 1111-1141. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.8.1111>
- Maslennikov V.V., Melekestseva I.Yu., Maslennikova A.V., Tret'yakov G.A., Maslennikova S.P., Ayupova N.R., Safina N.P., Filippova K.A., Udachin V.N., Tseluiko A.S., Aminov P.G. (2016) Differentiation of toxic elements under lithogenesis and technogenesis of massive sulfide deposits. Ekaterinburg, UB RAS, 368 p. (In Russ.)
- Matsubara S., Saito Y., Kato A. (1993) Cobalt and nickel minerals from Nabae Coast, Muroto City, Kochi Prefecture, Japan. *Bull. Natn. Sci. Mus., Tokyo, Ser. C*, **19**(4), 127-137.
- Melekestseva I.Yu. (2007) Heterogeneous Co-bearing massive sulfide deposits in ultramafic rocks of paleoisland

- arc structures. Moscow, Nauka Publ., 245 p. (In Russ.)
- Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P. (2020) Trace elements in sulfides of the Dergamysh Co-bearing massive sulfide deposit, South Urals: mode of occurrence and matter sources. *Lithosphere (Russia)*, **20**(4), 499-516. (In Russ.). <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-4-499-516>
- 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. (2017) Gold- and silver-rich massive sulfides from the Semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13' N, Mid-Atlantic Ridge: A case of magmatic contribution? *Econ. Geol.*, **112**, 741-773. <https://doi.org/10.2113/econgeo.112.4.741>
- 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. (2014) Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13°30.87' N): Evidence for phase separation and magmatic input. *Mar. Geol.*, **349**, 37-54. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2013.12.013>
- Melekestseva I.Yu., Zaykov V.V., Nimis P., Tret'yakov G.A., Tessalina S.G. (2013) Cu-(Ni-Co-Au)-bearing massive sulfide deposits associated with mafic-ultramafic rocks of the Main Urals Fault, South Urals: Geological structures, ore textural and mineralogical features, comparison with modern analogs. *Ore Geol. Rev.*, **52**, 18-36. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.03.005>
- Pertsev A.N., Bortnikov N.S., Vlasov E.A., Beltenev V.E., Dobretsova I.G., Ageeva O.A. (2012) Recent massive sulfide deposits of the Semenov ore district, Mid-Atlantic Ridge, 13°31' N: Associated rocks of the oceanic core complex and their hydrothermal alteration. *Geol. Ore Dep.*, **54**, 334-346. <https://doi.org/10.1134/S1075701512050030>
- Ruiz-Agudo E., Putnis C.V., Putnis A. (2014) Coupled dissolution and precipitation at mineral-fluid interfaces. *Chem. Geol.*, **383**, 132-146. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.06.007>
- Safina N.P., Maslennikov V.V. (2009) Ore clastic sediments from Yaman-Kasy and Saf'yanovka massive sulfide deposits, the Urals. Miass, IMin UB RAS, 260 p. (In Russ.)
- Safina N.P., Melekestseva I.Yu., Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Artem'ev D.A., Bli-nov I.A. (2020) Authigenesis at the Urals massive sulfide deposits: insight from pyrite nodules hosted in ore diagenites. *Minerals*, **10**, 193. doi:10.3390/min10020193
- Steele J.H., Thorpe S.A., Turekian K.K., eds. (2010) Marine chemistry and geochemistry: A derivative of encyclopedia of ocean sciences. 2nd ed. L., Elsevier, 631 p.
- Toffolo L., Nimis P., Tret'yakov G.A., Melekestseva I.Y., Beltenev V.E. (2020) Seafloor massive sulfides from mid-ocean ridges: Exploring the causes of their geochemical variability with multivariate analysis. *Earth-Sci. Rev.*, **201**, 102958. <https://doi.org/10.1016/j.earsci-rev.2019.102958>
- Zaykov V.V. (2006) Volcanism and sulfide mounds of paleoceanic margins: example of massive sulfide-bearing zones of the Urals and Siberia. Moscow, Nauka Publ. 2nd ed., 429 p. (In Russ.)
- Zaykov V.V., Melekestseva I.Yu., Artem'ev D.A., Yuminov A.M., Simonov V.A., Dunaev A.Yu. (2009) Geology and massive sulfide mineralization of the southern flank of the Main Uralian Fault. Miass, Geotur Publ., 376 p. (In Russ.)