

УДК 553.435

DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-4-621-641

МИКРОТОПОХИМИЯ КОНКРЕЦИЙ ПИРИТА В КРЕМНИСТЫХ АЛЕВРОПЕЛИТАХ ЮБИЛЕЙНОГО МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) ПО ДАННЫМ LA-ICP-MS

© 2018 г. А. С. Целуйко^{1,2}, В. В. Масленников^{2,1}, Д. А. Артемьев^{2,1}¹Филиал Южно-Уральского государственного университета в г. Миассе, 456300, Челябинская обл., г. Миасс, ул. 8 Июля, 10, e-mail: celyukoa@rambler.ru²Институт минералогии УрО РАН, 456317, Челябинская обл., г. Миасс, Ильменский заповедник

Поступила в редакцию 11.12.2017 г., принята к печати 04.05.2018 г.

Объект исследования. Изучены аутигенные зональные пиритовые конкреции и метакристаллы пирита из рудоносного горизонта Второй рудной залежи колчеданного месторождения Юбилейное. **Материалы и методы.** Исследовались 9 образцов и 25 полированных шлифов кремнистых алевролитов с пиритовой минерализацией. Микрохимия образцов проводилась с использованием энерго-дисперсионного анализатора Oxford Instruments X-act (Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс) и лазерного микрозонда New Wave Research UP-213, связанного с ICP-MS Agilent 7500 Университет Тасмании, Австралия. **Результаты.** В конкрециях и метакристаллах выделяется ядро пойкилитового микрозернистого пирита, окруженное каймой субгидрального пирита. Каждая зона характеризуется своими минералогическими и геохимическими особенностями. В диагенетическом ядре конкреции концентрируются химические элементы, свойственные микровключениям минералов, таким как кварц (Si), плагиоклаз (Na, Ca, Al, Si), гидрослюда (K, Si, Al, Mg, V, Cr), хлорит (Mg, Al, Si), рутил (Ti) и сфен (Ca, Ti), вкрапленности халькопирита (Cu), сфалерита (Zn), галенита (Pb, Sb, Bi), тетраэдрит-теннанита (As, Sb), самородного золота (Au, Ag), петцита (Au, Ag, Te), гессита (Ag, Te), теллуридов висмута (Bi, Te), алтанта (Pb, Te) и колорадита (Te, Hg), а также изоморфные элементы-примеси (Co, Ni, As). Значительная часть каймы субгидрального пирита обеднена большинством химических элементов, за исключением Ni и As. Завершающая стадия роста конкреции сопровождается обогащением субгидрального пирита как халькофильными (Au, Ag, Sb, Bi, Cu, Zn, Hg), так и литофильными (Ca, K, Na, Cr) элементами-примесями. Аналогичная минералогическая зональность характерна для эвгидрального кристалла пирита в котором ядро содержит повышенное количество Pb, Bi и Te, а кайма субгидрального пирита отличается крайне низкими концентрациями химических элементов. Так же, как и в конкреции, в эвгидральном кристалле пирита наружная кайма обогащена большинством элементов-примесей (Pb, Au, Ag, Sb, Cu, As, Mo, Cr и др.). Рост эвгидральных кристаллов и конкреций пирита происходил из диагенетических микронодулей пойкилитового пирита. **Выводы.** Конкреции и метакристаллы пирита обладают скрытой геохимической зональностью, которая выражается в обогащении ядра и внешней части каймы как халькофильными, так и литофильными элементами.

Ключевые слова: пиритовые конкреции, алевропелиты, диагенез, катагенез, аутигенные сульфиды, теллуриды, самородное золото, LA-ICP-MS, литофильные и халькофильные микроэлементы, Юбилейное медноколчеданное месторождение, Южный Урал

MICROTOPOCHEMISTRY OF PYRITE NODULES OF SILICEOUS SILTSTONES FROM THE YUBILEYNOE MASSIVE SULFIDE DEPOSIT (THE SOUTHERN URALS): LA-ICP-MS DATA

Alexander S. Tseluyko^{1,2}, Valery V. Maslennikov^{2,1}, Dmitry A. Artem'yev^{2,1}¹South Ural State University, 10, 8 July st., Miass, Chelyabinsk district, 456300, Russia, e-mail: celyukoa@rambler.ru²Institute of Mineralogy Urals Branch of RAS, Miass, Chelyabinsk district, 456317, Russia

Received 11.12.2017, accepted 04.05.2018

Object. The zonal pyrite nodules and metacrystals from siliceous siltstones of ore-bearing horizon of the Second ore body from the Yubileynoe massive sulfide deposit are studied. **Materials and methods.** We used 9 samples and 15 polished sections of siliceous siltstones with pyrite mineralization. Analysis of chemical composition minerals was determined by Tescan Vega 3 with an energy dispersive microprobe Oxford Instruments X-act (Institute of Mineralogy UB RAS,

Для цитирования: Целуйко А.С., Масленников В.В., Артемьев Д.А. (2018) Микрохимия конкреций пирита в кремнистых алевропелитах Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал) по данным LA-ICP-MS. *Литосфера*, **18**(4), 621–641. DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-4-621-641

For citation: Tseluyko A.S., Maslennikov V.V., Artem'yev D.A. (2018) Microtopochemistry of pyrite nodules of siliceous siltstones from the Yubileynoe massive sulfide deposit (the Southern Urals): LA-ICP-MS data. *Litosfera*, **18**(4), 621–641. DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-4-621-641

Mass). Quantitative LA-ICP-MS analysis of pyrite for major and trace elements was carried out using New Wave Research UP-213 laser microprobe coupled to an Agilent 7500 quadrupole ICP-MS housed (University of Tasmania, Australia). **Results.** Microtopochemistry was established that the diagenetic core of the nodule is characterized by trace elements of typical poikilites of quartz (Si) and aluminosilicates (Si, Al, Mg, V, Cr, K, Na, Ca), rutile and titanite (Ti), inclusions of chalcopyrite (Cu), sphalerite (Zn), galena (Pb, Sb, Bi), tetrahedrite-tennantite (As, Sb), native gold, petzite, hessite (Au, Ag, Te), tellurobismuthite, altaite, and coloradoite (Te, Bi, Pb). Cobalt and Ni substitute for Fe^{2+} . The rim of subhedral pyrite is depleted in most trace elements except for Ni and As. Subhedral pyrite became rich in chalcophile (Au, Ag, Sb, Bi, Cu, Zn, Hg) and lithophile (Ca, K, Na, Cr) elements at the final stage of growth of the nodule. Similar mineralogical and geochemical zonation is typical of the pyrite metacrystals, where a micro-grained core concentrates Pb, Bi and Te, and a rim of subhedral pyrite is depleted in most trace elements. Similarly to the nodules, the outer rim of pyrite metacrystals is enriched in most trace elements (Pb, Au, Ag, Sb, Cu, As, Mo, Cr, etc.). The nodules and metacrystals were formed from diagenetic micronodule of poikilite pyrite. **Conclusions.** It is suggested that mineralogical and geochemical differences in pyrite metacrystals and nodules are caused by the greater degree of development of rims of subhedral pyrite.

Keywords: pyrite nodule, siltstone, Yubileynoe VMS deposit, South Urals, diagenesis, anadiagenesis, authigenic sulfide, tellurides, native gold, LA-ICP-MS, lithophile and chalcophile trace elements

Acknowledgements

The authors thank N.R. Ayupova, S.P. Maslennikova and I.Yu. Melekestseva (IMin UB RAS) for the help and valuable recommendations, I.A. Blinov (IMin UB RAS) for microprobe analyses, A.E. Fedodeev and M.S. Hasanov ("Bashkirskaya med") – for assistance during fieldworks, and L.V. Danyushevsky (University of Tasmania) for LA-ICP-MS analyses.

This work is supported by RFBR (project No. 17-05-00854 A).

ВВЕДЕНИЕ

Осадочные кремнистые породы (силициты, алевропелиты и пелитолиты) широко распространены в вулканогенно-осадочных рудовмещающих и надрудных горизонтах колчеданных месторождений [Пуркин, Денисова, 1987; Зайков и др., 1989; Злотник-Хоткевич, 1989; Аюпова, Масленников, 2005; Масленников, 2006; Ярославцева и др., 2012]. Для рудовмещающих осадочных и вулканогенно-осадочных пород колчеданных месторождений Урала, Рудного Алтая, Понтида и Иберийского пояса, как правило, характерна сульфидная минерализация, представленная вкрапленностью кристаллов пирита и конкрециями [Масленников, 1991, 2006; Аюпова и др., 2014]. Сульфидные конкреции диагенетического происхождения описаны в черных сланцах Сафьяновского и Артемьевского месторождений. Гематит-содержащие алевропелиты на Талганском и Александринском колчеданных месторождениях содержат конкреции тонкодисперсного пирита, а также порфиroidные метакристаллы пирита [Масленников и др., 2017].

На текущий момент вопросы источника вещества и причины появления аутигенной сульфидной минерализации в кремнистых алевропелитах во многом остаются дискуссионными [Аюпова и др., 2014]. В литературе имеется мало сведений об условиях нахождения, механизмах формирования и типохимизме сульфидных конкреций околорудных отложений колчеданных месторождений [Genna, Gaboury, 2015; Масленников и др., 2017a]. Вместе с тем отмечается, что конкреции пирита иногда содержат повышенные количества химических элементов, характерных для колчеданных руд, таких как As, Au, Ag, Te, Bi, Ba и

др. [Сафина, Масленников, 2009]. Остается нерешенной проблема формы нахождения большинства элементов-примесей в сульфидных конкрециях. Процессы растворения и замещения сульфидов конкреции в стадию катагенеза приводили к формированию вкрапленности самородного золота, теллуридов, а также минералов кобальта и никеля на завершающих стадиях роста конкреций [Масленников и др., 2016]. Подобный процесс во многом сходен с механизмом формирования акцессорных минералов на золоторудных месторождениях черносланцевых толщ [Large et al., 2009]. Полиминеральный состав и зональное строение большинства сульфидных конкреций указывают на многостадийную историю их формирования. Предполагается наличие сложной химической зональности сульфидных конкреций, раскрытию которой не уделяется должного внимания.

Предметом исследований являются конкреции и метакристаллы пирита, содержащиеся в слоистых кремнистых породах флангов Второй рудной залежи Юбилейного медноколчеданного месторождения. Месторождение отрабатывается карьером и является слабометаморфизованным, что благоприятно сказалось на сохранности конкреций пирита. Главными задачами работы являются установление минеральных форм нахождения элементов-примесей и определение с использованием метода LA-ICP-MS особенностей скрытой химической зональности конкреций и метакристаллов пирита кремнистых алевропелитов. Проведенное с помощью LA-ICP-MS геохимическое микрокартирование конкреций и метакристаллов пирита хорошо зарекомендовало себя при изучении сульфидов золоторудных месторождений [Large et al., 2009].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований использовался материал, отобранный авторами в 2012–2016 гг. в карьере и рудном складе Юбилейного колчеданного месторождения. Оптические исследования руд проводились на микроскопе Olympus BX51 с цифровой приставкой.

Аналитические работы выполнены в Центре коллективного пользования Института минералогии УрО РАН (г. Миасс). Состав минералов изучен с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act (ИМинУрО РАН, аналитик И.А. Блинов).

Геохимическое микрокартирование пирита выполнено методом LA-ICP-MS на масс-спектрометре Agilent 7700х, оборудованном приставкой для лазерной абляции NewWaveResearchUP-213 в Институте минералогии УрО РАН (аналитик Д.А. Артемьев). Микрокарты распределения элементов-примесей получены путем последовательного линейного прожигания поверхности препарата лазерным пучком диаметром 12–30 мкм со скоростью 10–15 мкм/с, с энергией 3–4 Дж/см² и частотой 7 Гц [Артемьев и др., 2017]. Для градуировки и расчета использовались международные стандарты: пресованный сульфид USGS MASS-1 и стекло USGS GSD-1g [Wilson et al., 2002; Johum et al., 2005]. Несущий газ – He 0.6 л/мин и Ar 0.95 л/мин. Расчет проводился в программе Iolitec использованием ⁵⁷Fe в качестве внутреннего стандарта.

Содержания элементов-примесей в пирите получены методом LA-ICP-MS в Тасманийском университете (г. Хобарт, Австралия, аналитики В.В. Масленников, С.П. Масленникова) на лазерном микрозонде NewWaveResearch UP-213, соединенном с масс-спектрометром Agilent 7700 х. Диаметр лазерного пучка составлял 40–60 мкм, частота 5 Гц, энергия на поверхности образца 4–5 Дж/см². Для калибровки использовались стандарты NISTSRM-612, USGSGSD-1g, STDGL-2b2 и др. Подробно методика LA-ICP-MS анализирована в работе [Danyushchevsky et al., 2011].

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Юбилейное медноколчеданное месторождение расположено в 34 км к северу от с. Акъяр (Хайбуллинский район, Башкортостан). Месторождение приурочено к Западно-Магнитогорской палеовулканической зоне, колчеданосные комплексы которой сформировались над палеозойской зоной субдукции восточного падения и принадлежат фронтальной (преддуговой) части энсиматической островодужной системы позднеэмско-раннеэфельского возраста (рис. 1а) [Медноколче-

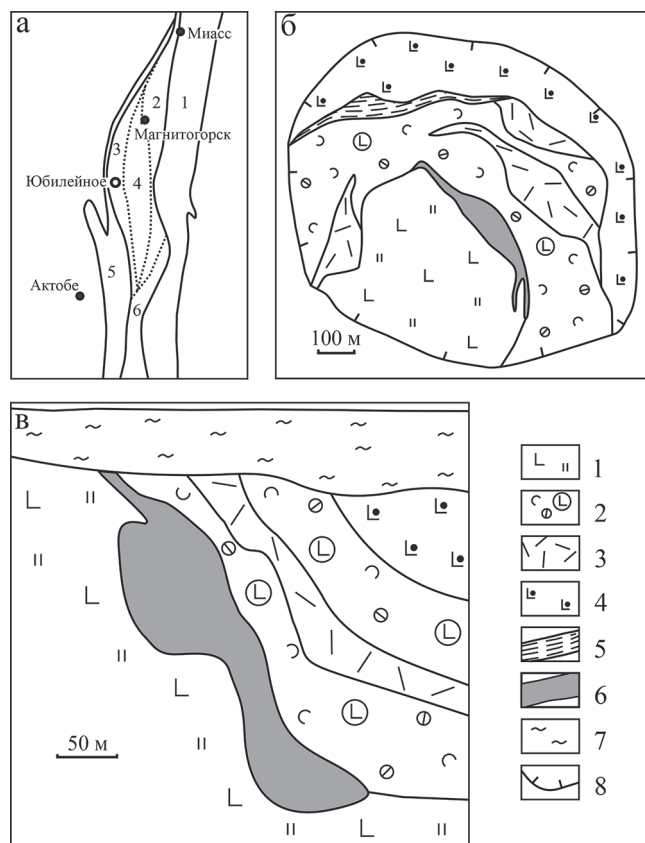


Рис. 1. Позиция Юбилейного месторождения на схеме расположения палеогеодинамических зон Южного Урала (а), схема карьера (б) и геологический разрез Второй рудной залежи (в) [Воробьев и др., 1973].

а: 1 – Восточно-Уральское поднятие, 2 – Восточно-Магнитогорская дуга, 3 – Западно-Магнитогорская дуга, 4 – Сибайский междугорный бассейн, 5 – Сакмарское окраинное море, 6 – Домбаровский задуговой бассейн; б и в: 1 – хлорит-серицит-кварцевые метасоматиты по базальтам, 2 – гиало-лавокластиты и лавокластиты кислых и основных пород, 3 – дациты и риолиты, 4 – андезибазальты, 5 – кремнистые породы, яшмы и вулканомиктовые песчаники, 6 – колчеданные руды, 7 – рыхлые отложения, 8 – контуры карьера.

Fig. 1. Position of Yubileinoe VMS deposit in paleogeodynamic regions of the Southern Urals (a), schema of open pit (б) and geological cross-section of Second ore body (в) [Vorob'ev et al., 1973].

а: 1 – East Uralian uplift, 2 – East Magnitogorsk arc, 3 – West Magnitogorsk arc, 4 – Sibai inter-arc basin, 5 – Sakmara marginal sea, 6 – Dombarovka back arc basin; б and в: 1 – chlorite-sericite-quartz metasomatic rocks, 2 – hyalo-lavaclastites and lavaclastites of dacites, 3 – dacites and rhyolites, 4 – andesibasalt, 5 – siliceous siltstone, jasper and volcanoclastic sandstones, 6 – massive sulfide ore, 7 – unconsolidated deposits, 8 – boundary of open pit.

данные..., 1988; Косарев и др., 2016]. Шесть рудных залежей Юбилейного месторождения локализованы в породах баймак-бурибайской свиты, соот-

ветствующей раннедевонскому начальному циклу островодужного вулканизма (D_1e_2b-br) [Косарев и др., 2014]. Рудоносный комплекс состоит из трех толщ: 1) натриевые базальты умеренно-щелочной серии ($b-br_1^1$); 2) марианит-бонинитовая серия с толеитовым уклоном ($b-br_1^2$); 3) кислые породы, базальты, андезибазальты, андезиты известково-щелочной серии ($b-br_1^3$) [Косарев и др., 2014]. Запасы руд на Юбилейном месторождении достигают 107 млн т, меди – 1655 тыс. т, цинка – 1059 тыс. т. Средние содержания меди в различных промышленных сортах руд на месторождении составляют 0.08–5.74%, цинка – от 0.05 до 3.36%. Основные рудные минералы представлены пиритом, халькопиритом и сфалеритом. Второстепенными и редкими минералами в рудах являются марказит, пирротин, арсенопирит, галенит, а также блеклые руды, борнит, магнетит, гематит, барит, электрум, самородное золото, аргентит, алтаит, гессит, теллурувисмутит, колорадоит, петцит, волинскит, раклиджит, кервеллеит, колусит, штютцит, калаверит, энаргит, бурнонит и германит [Воробьев и др., 1973ф; Медноколчеданные..., 1988; Викентьев и др., 2011; Целуйко, 2014].

Авторами были изучены кремнистые породы флангов Второй рудной залежи, залегающей на контакте базальтов и вулканитов основного и кислого составов (рис. 16, в). Центральная часть залежи представлена сплошными пористыми серно- и медноколчеданными рудами, пронизанными халькопиритовым штокверком. На выклинках мелко- и крупнообломочные сульфидные отложения переслаиваются с вулканогенно-осадочными породами. В целом рудная залежь может быть реконструирована как сильно разрушенный сульфидный холм [Масленников, 2012].

ПОЗИЦИЯ КОНКРЕЦИЙ В КРЕМНИСТЫХ АЛЕВРОПЕЛИТАХ

Сульфидсодержащие кремнистые алевропелиты в пределах карьера Юбилейного медноколчеданного месторождения распространены на флангах Второй рудной залежи, где они переслаиваются с сульфидными обломочными отложениями и гиалокластическими тейфроидами. Кремнистые алевропелиты сложены чередующимися маломощными (1–20 мм) темно-зелеными хлорит-кварцевыми прослоями с серо-зелеными, темно-серыми и красновато-серыми кремнистыми слоями мощностью 5–30, иногда до 60–70 мм. Текстура пород параллельно-слоистая, слои обычно выдержаны по мощности. Подошва алевропелитов обычно неровная, извилистая, а кровля слоев, наоборот, ровная, имеет резкие переходы в обогащенные хлоритом темно-серо-зеленые слои.

В слоях кремнистых алевропелитов распространена рассеянная сульфидная минерализация, пред-

ставленная преимущественно суб- и эвгедральными метакристаллами пирита размером 0.01–5 мм (рис. 2а). В меньшей степени встречаются округлые и вытянутые конкреции пирита (рис. 2б). В алевропелитах часто можно обнаружить примесь черного хлоритизированного гиалокластического материала изометричной и вытянутой формы размером 0.5–2.0, иногда до 10 мм (см. рис. 2б). Наибольшее развитие конкреции пирита диаметром до 3–4 мм получают в темно-зеленых, насыщенных хлоритом слоях (рис. 2б, в). В отдельных слоях алевропелитов наблюдается, наоборот, концентрирование метакристаллов и конкреций пирита в красновато-серых кремнистых прослоях (рис. 2г).

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ СУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КРЕМНИСТЫХ АЛЕВРОПЕЛИТОВ

Кремнистые алевропелиты Юбилейного месторождения сложены преимущественно аутигенным и кластогенным кварцем и хлоритом. Среди второстепенных минералов в алевропелитах определены рутил, сфен, апатит, слюды, плагиоклаз, эпидот и монацит. Сульфидная минерализация представлена послойной и рассеянной вкрапленностью кристаллов и конкреций пирита. Ядра конкреций и кристаллов сложены микрозернистым (пойкилитовым) диагенетическим пиритом (пирит-Д), содержащим многочисленные включения нерудных минералов. Краевые части пиритовых выделений образованы субгедральным “гладким” катагенетическим и метагенетическим пиритом (пирит-М). В меньшей степени распространены сгустковидные вкрапленники и обособления халькопирита и сфалерита. Редкие минералы сульфидных конкреций и кристаллов представлены гематитом, пирротин, самородным золотом, петцитом, гесситом, теллурувисмутитом, колорадоитом, алтаитом и тетраэдрит-теннантитом.

Пиритовые конкреции размером от 0.5 до 5–7 мм имеют овальную, вытянутую, но чаще сложную форму с извилистыми неровными контурами (рис. 3а). Конкреции отличаются сложным неоднородным строением: в них часто наблюдается чередование зон и пятен субгедрального и микрозернистого пирита. Некоторые конкреции представляют собой срастание нескольких обособлений микрозернистого и субгедрального пирита. Однако в большинстве случаев для конкреций характерно концентрически-зональное строение. Микрозернистый пирит-Д, содержащий многочисленные включения кварца, хлорита, плагиоклаза и гидрослюд, составляет ядро сульфидных конкреций. Детальные исследования пирита-Д выявили наличие в нем мельчайшей (2–5 мкм) вкрапленности галенита, самородного золота и теллуридов Bi, Ag, Au, Hg, Pb. Периферийная часть конкреций состоит из каймы

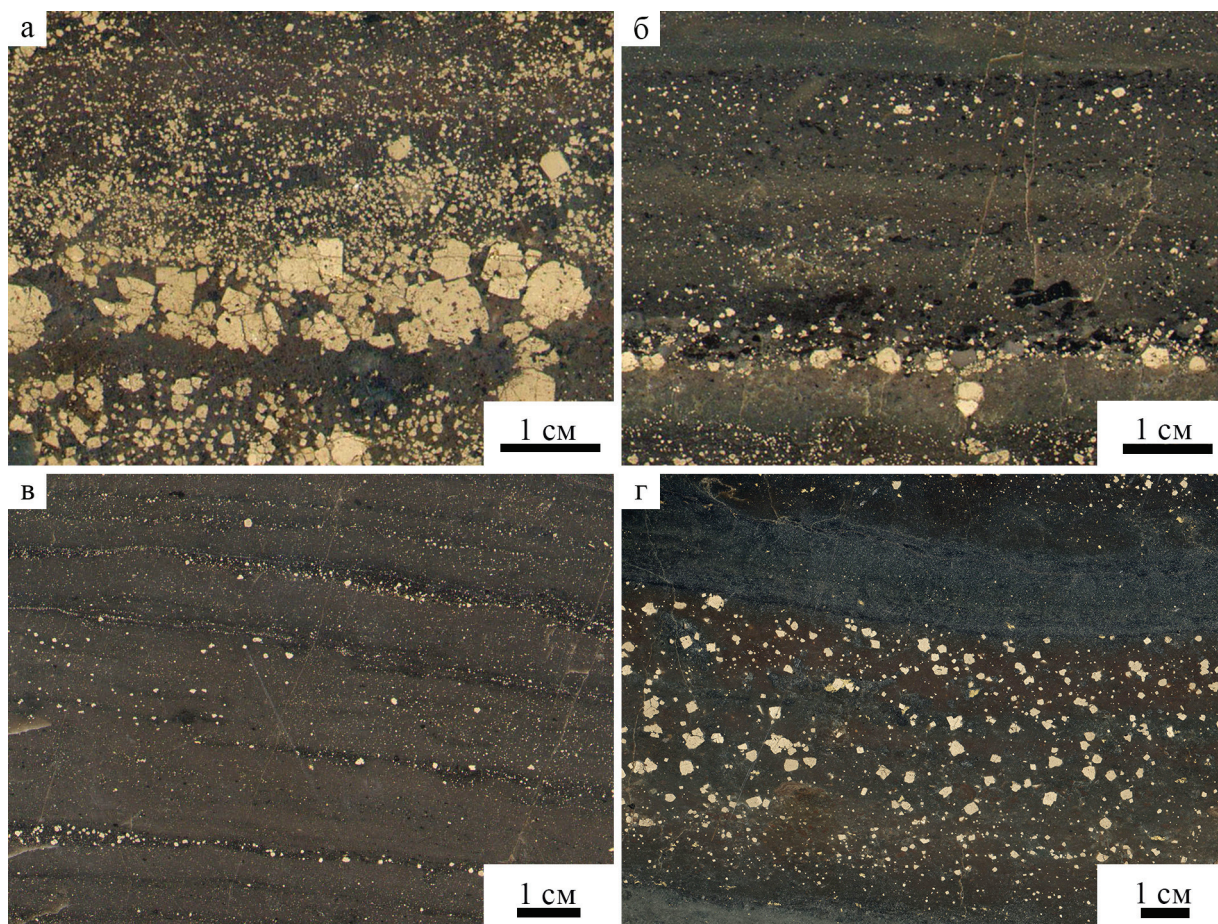


Рис. 2. Фото полированных образцов кремнистых алевропелитов.

а – рассеянная густая вкрапленность пирита в кремнистом слое; б – послойная вкрапленность пирита, ассоциирующая с хлоритизированными гиалокластами; в – послойная пиритовая вкрапленность, сконцентрированная в обогащенных хлоритом слоях; г – рассеянная вкрапленность пирита в серо-коричневом кремнистом алевропелите.

Fig. 2. Photos of polished samples of siliceous siltstone.

а – disseminated inclusions of pyrite in siliceous layer; б – layered inclusions of pyrite, associated with chloritized hyaloclasts; в – layered inclusions of pyrite concentrated in enriched with chlorite layers; г – disseminated inclusions of pyrite in gray-brown siliceous siltstone.

“гладкого” субгедрального пирита-М, практически лишенного включений нерудных минералов. Внутри ядер пирита-Д часто можно наблюдать обломковидные обособления “гладкого” пирита-М, напоминающие брекчиевидную текстуру (см. рис. 3а). По-видимому, подобные обособления пирита-М образовались внутри микрозернистого ядра конкреции при секретионном заполнении крупных пор. В сульфидных конкрециях можно наблюдать прожилки и апофизы пирита-М в пирите-Д. Кайма и прожилки субгедрального пирита-М конкреций часто содержат вкрапленность халькопирита, пирротина, сфалерита, галенита, самородного золота, петцита, гессита, теллуrowисмутита, колорадоита и алтаита.

Кристаллический пирит слагает суб- и эвгедральные, сглаженно-угловатые и угловатые зерна,

образующие рассеянную и послойную вкрапленность. Размер кристаллов пирита обычно выдержан в одном слое и составляет 0.05–0.3 мм, но в некоторых прослоях достигает 2–3 мм и более. Метакристаллы пирита, как и конкреции, имеют характерное зональное строение: ядра зерен сложены микрозернистым пиритом-Д с многочисленными включениями нерудных минералов, а внешняя часть кристаллов состоит из субгедрального пирита-М (рис. 3б). В некоторых случаях наблюдается обратная зональность. Ядро микрозернистого пирита-Д обычно имеет округлую форму, реже встречаются кристаллографические очертания. В процентном соотношении пирит-Д составляет от 20–30 до 70–80% зерна. Однако в некоторых случаях зерна пирита сложены исключительно “гладким” пиритом-М. В пирите-Д центральных

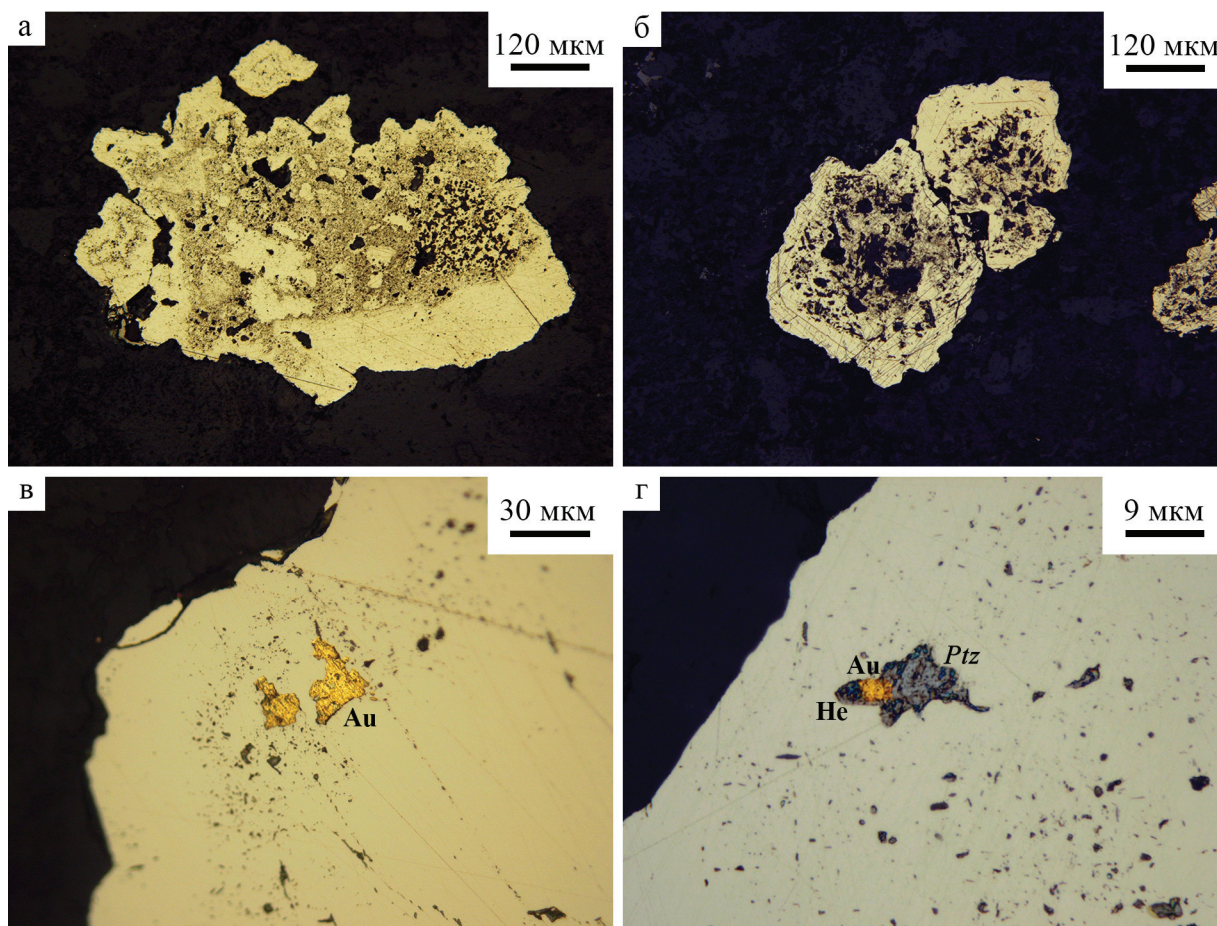


Рис. 3. Микрофотографии минералов конкреций пирита кремнистых алевропелитов.

а – конкреция пирита с брекчиевидными обособлениями “гладкого” пирита-М в центральной части; б – сросток зональных кристаллов пирита; в – вкрапленность самородного золота (Au) в краевой части конкреции пирита; г – сросток петциты (Ptz), самородного золота (Au), гессита (He) в кайме конкреции пирита. Отраженный свет.

Fig. 3. Microphotographs of minerals of pyrite nodules of siliceous siltstone.

а – inclusions of clear pyrite-M in central part of pyrite nodule, б – intergrowth of zonal crystals of pyrite; в – inclusion of native gold (Au) in border part of pyrite nodule; г – intergrowth of petzite (Ptz), native gold (Au) and hessite (He) in fringe of pyrite nodule. Reflected light.

частей зерен обнаруживается вкрапленность халькопирита, сфалерита, пирротина, гематита размером 10–50 мкм. Помимо этого, в микрозернистом пирите-Д распространены включения кварца, хлорита, слюды, плагиоклаза, эпидота и сфена. В редких случаях в пирите-Д можно обнаружить мелкую вкрапленность галенита, самородного золота и теллуридов Bi, Ag, Au, Hg, Pb. Граница между микрозернистым и субгедральным пиритом резкая, без переходных зон. “Гладкий” субгедральный пирит-М каймы зерен имеет кристаллографические контуры, на которых иногда отмечаются мелкие наросты сфалерита и халькопирита. После травления концентрированной HNO_3 в субгедральном пирите-М выявляется прерывистая зональность роста (см. рис. 3б). Среди редких минералов в пирите-М каймы метакристаллов обнаружены

пластинчатые включения теллуровисмутита и галенита, округлые и вытянутые зерна петциты, гессита, колорадоита, встречающиеся в ассоциации с самородным золотом. Вокруг метакристаллов и конкреций пирита нередко каймы параллельношестоватого кварца.

Халькопирит образует вкрапленность и прожилки в пирите-Д и пирите-М, а также оскольчатые, сгустковидные и вытянутые обособления в кремнистой массе размером до 2 мм. В ассоциации с халькопиритом можно обнаружить сростки сфалерита и блеклой руды. *Сфалерит* слагает вкрапленность и прожилки в микрозернистом и субгедральном пирите, халькопирите, иногда образует сегрегации в нерудной матрице.

Второстепенные и редкие минералы в кремнистых алевропелитах представлены гематитом,

галениитом, пирротинном, самородным золотом, тетраэдрит-теннантитом, разнообразными теллуридами висмута, золота, серебра и ртути. Гематит образует мелкие включения размером до 10 мкм в пирите-Д и пирите-М. Пирротин слагает тонкие прожилки и вкрапленность в субгидральном пирите-М, но также распространен внутри ядер микрозернистого пирита-Д. Однако при детальном рассмотрении ядер конкреций заметно, что существенная часть вкрапленности пирротина принадлежит прожилкам “гладкого” пирита-М. Галениит формирует тонкие пластинки в микрозернистом и субгидральном пирите. Самородное золото представлено зернами изометричной, округлой и удлиненной формы размером 10–30 мкм, развитыми преимущественно в краевых частях кристаллов и конкреций пирита (см. рис. 3в). Часть золотин характеризуется относительно низкими содержаниями серебра (9.5–15 мас. %), а другая часть – значительными (21.9–23.6 мас. %) (табл. 1).

Пластинчатые и округлые зерна и сростки теллуридов висмута, гессита, колорадоита, алтаита и петцита размером 5–30 мкм распространены в субгидральном и микрозернистом пирите кристаллов и конкреций (рис. 3г). Химический состав теллуридов близок к стехиометрическому (см. табл. 1). Редкие зерна тетраэдрит-теннантита размером до 20 мкм обнаружены в виде сростков с халькопиритом. Тетраэдрит-теннантит отличается низкой железистостью (26 мас. %), содержит 6.4 мас. % мышьяка и относится к цинковистой разновидности.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПИРИТА

Микротопохимия конкреции пирита

Проведенное геохимическое микрокартирование методом LA-ICP-MS позволило выявить некоторые особенности химической зональности конкреций и кристаллов пирита. Микротопохимия выполнена для конкреции с крупным неоднородным ядром пирита-Д и маломощной каймой субгидрального пирита-М (рис. 4а). Геохимическая микрокарта сульфидной конкреции демонстрирует неоднородное распределение для большинства элементов-примесей (рис. 4, 5). Обогащение конкреции различными химическими элементами имеет как зональное, так и пятнистое распределение. В центральной части сульфидной конкреции, выполненной микрозернистым пиритом-Д, заметно обогащение Pb, Bi, Au, Sb, Ag и Cu, т.е. элементами колчеданной группы (рис. 4б–ж). Этими же химическими элементами в некоторой степени обогащена и наружная кайма субгидрального пирита-М. Участки повышенных содержаний Au и Sb находятся в центральной части ядра пирита-Д (см. рис. 4г, д). Область максимальных концентраций Ag, Pb, Bi и Cu больше по площади и охватывает весь микрозернистый пирит-Д (см. рис. 4б, в, е, ж). Пространственное распределение Au и Ag коррелирует с распределением таких элементов, как Pb, Bi и Sb. На рассмотренных выше рисунках заметны пятна пониженных содержаний элементов-примесей, приуроченные к включениям нерудных минералов

Таблица 1. Химический состав аксессуарных минералов кремнистых алевропелитов Юбилейного месторождения (мас. %)

Table 1. Chemical composition of rare minerals of siliceous siltstone of Yubileynoe VMS deposit (wt %)

№ п.п.	Te	Ag	Au	Bi	Hg	Сумма		Кристаллохимическая формула
1	–	9.8	90.2	–	–	100.0		Au _{0.83} Ag _{0.17}
2	–	12	88	–	–	100.0		Au _{0.80} Ag _{0.20}
3	–	15	85	–	–	100.0		Au _{0.76} Ag _{0.24}
4	–	21.9	78	–	–	99.9		Au _{0.66} Ag _{0.34}
5	–	23.6	75.7	–	–	99.3		Au _{0.64} Ag _{0.36}
6	48.3	–	–	51.7	–	100.0		Bi _{1.96} Te _{3.00}
7	47.0	–	–	53.0	–	100.0		Bi _{2.06} Te _{3.00}
8	37.1	62.6	–	–	–	99.7		Ag _{1.98} Te _{1.00}
9	39.2	–	–	–	60.5	99.7		Hg _{0.98} Te _{1.00}
10	33.7	42.3	24.0	–	–	100.0		Au _{0.92} Ag _{2.97} Te _{2.00}
11	33.9	42.4	23.7	–	–	100.0		Au _{0.91} Ag _{2.96} Te _{2.00}
	Fe	Cu	Zn	Sb	As	S	Сумма	
12	2.15	39.5	7.2	19.7	6.4	25.8	100.8	Cu _{10.03} (Fe _{0.62} Zn _{1.79}) _{2.41} (As _{1.38} Sb _{2.61}) _{3.99} S ₁₃

Примечание. 1–5 – самородное золото, 6–7 – теллуридовисмутит, 8 – гессит, 9 – колорадоит, 10–11 – петцит, 12 – тетраэдрит-теннантит. Анализы выполнены на сканирующем электронном микроскопе TescanVega 3 sbu (ИМинУрО РАН, аналитик И.А. Блинов). Прочерк – значения ниже предела обнаружения.

Note. 1–5 – native gold, 6–7 – tellurobismuthite, 8 – hessite, 9 – coloradoite, 10–11 – petzite, 12 – tetrahedrite-tennantite. Electron microprobe analyses were performed a Tescan Vega 3 sbu (Institute of Mineralogy UB RAS, analyst I.A. Blinov). Dash – the values are below receptiveness.

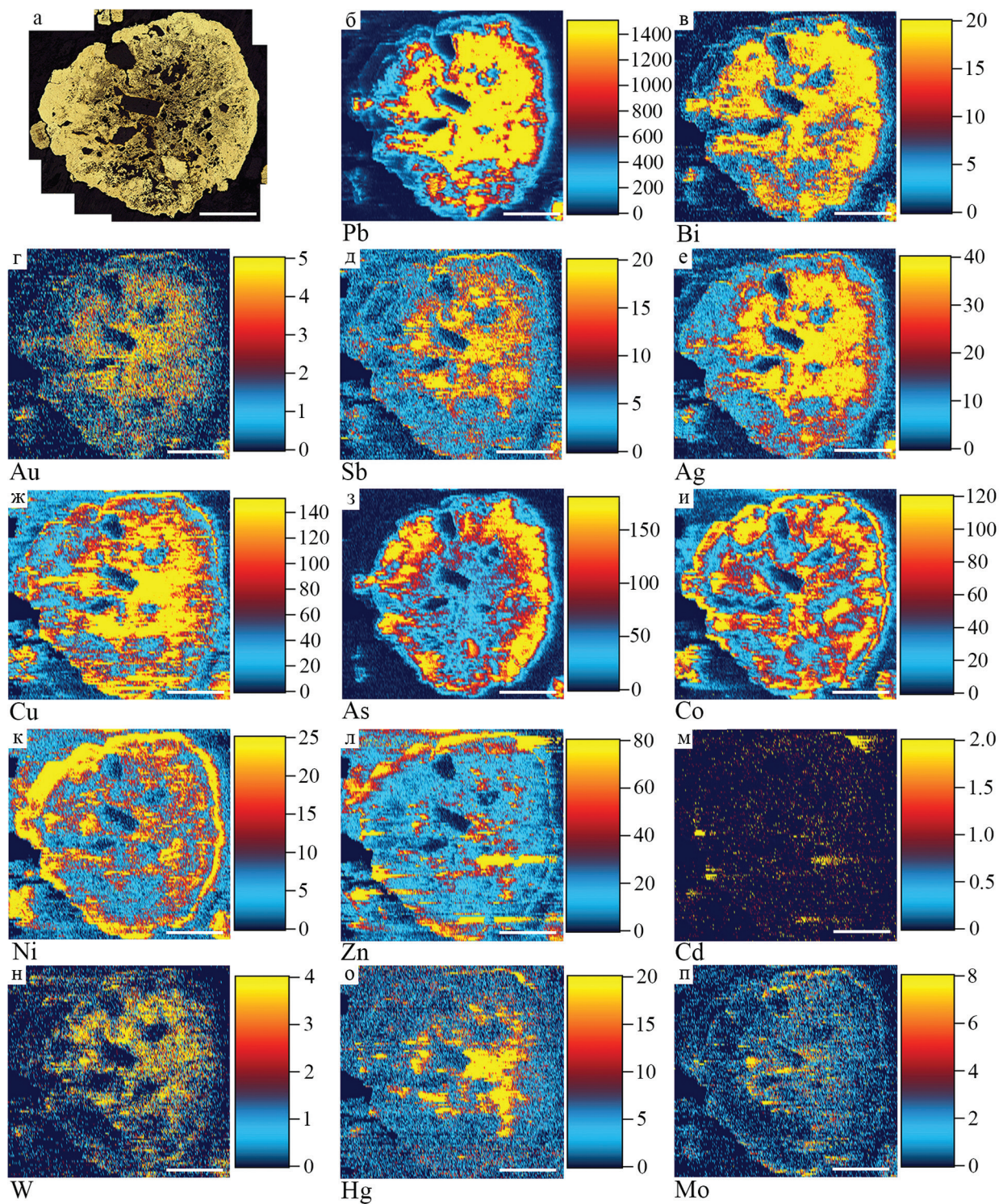


Рис. 4. Геохимические микрокарты распределения химических элементов, сконцентрированных в микрозернистом ядре пирита-Д конкреции.

а – микрофотография конкреции, б–п – геохимические микрокарты распределения химических элементов по данным LA-ICP-MS анализа. Цветная шкала отражает интенсивность элемента в секунду (CPS). Масштабная линия – 1 мм.

Fig. 4. Geochemistry micromaps of distribution of the chemical elements, accumulation in micrograin pyrite-D of nodule.

а – microphoto of nodule, б–п – geochemistry micromaps of distribution of the chemical elements by LA-ICP-MS data. The color scale reflects the intensity of the elements per second (CPS). Scale bar is 1 mm.

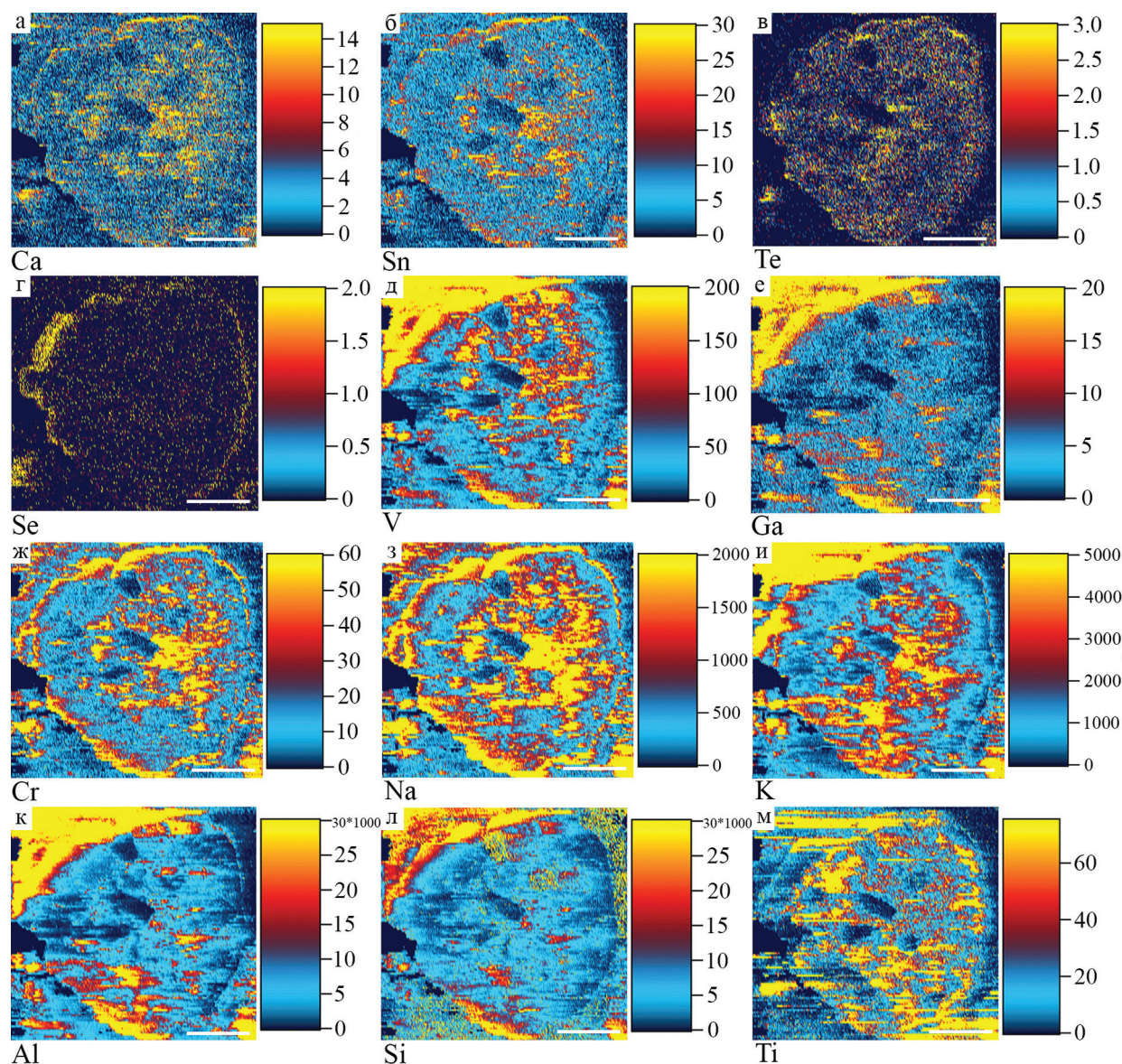


Рис. 5. Геохимические микрокарты распределения элементов, сконцентрированных в субгедральной кайме конкреции пирита-М и хлорит-кварцевой цементирующей массе.

а–м – геохимические микрокарты распределения химических элементов по данным LA-ICP-MS анализа. Цветная шкала отражает интенсивность элемента в секунду (CPS). Масштабная линия – 1 мм.

Fig. 5. Geochemistry micromaps of distribution of the elements, accumulation in subhedral pyrite-M and chlorite-quartz cementing mass of nodule.

а–м – geochemistry micromaps of distribution of the chemical elements by LA-ICP-MS data. The color scale reflects the intensity of the elements per second (CPS). Scale bar is 1 mm.

и прожилкам субгедрального пирита-М, развитым в пирите-Д.

Участки максимальных содержаний As располагаются в периферийной части ядра пирита-Д и захватывают значительную часть каймы пирита-М (см. рис. 4з). Распределение As в значительной степени отличается от распределения сурьмы, сконцентрированной в центральной части ядра конкре-

ции. Примечательно, что для As и Au не характерна пространственная корреляция, хотя именно с этими элементами связан гетеровалентный изоморфизм в дисульфидидах железа [Масленников и др., 2017а]. Распределение примесей Co и Ni в пирите крайне неравномерное (рис. 4и, к). Для микрозернистого пирита-Д характерно пятнистое распределение примесей Co и Ni, а кайма пирита-М равномерно

обогащена этими элементами-примесями. Расположение зон и пятен повышенных концентраций Co и Ni во многом совпадают, но при этом никелем обогащена большая площадь каймы конкреции.

Пятна повышенных содержаний Zn наблюдаются в микрозернистом ядре и кайме конкреции (рис. 4л). Теллур распределен в конкреции довольно равномерно: небольшие пятна повышенных содержаний находятся как в ядре, так и кайме пирита (см. рис. 5в). Области высоких концентраций элементов нерудных минералов, таких как Al и Si, располагаются в нерудной матрице, окружающей сульфидную конкрецию (см. рис. 5к, л). Отдельные пятна повышенных концентраций Al и Si в микрозернистом пирите отвечают включениям кварца и алюмосиликатов. Для Ti характерен пятнистый характер распределения, наблюдаемый как в конкреции, так и в нерудной матрице и связанный, очевидно, с микровключениями рутила и сфена (см. рис. 5м).

Микротопохимия метакристалла пирита

Микротопохимия метакристалла пирита рассмотрена на примере зерна с хорошо выраженным зональным строением (рис. 6а). Микрозернистый пирит-Д развит в центральной части кристалла. Субгидральный пирит-М занимает периферийную зону метакристалла и обрастает пирит-Д. Несмотря на сходное с пиритовой конкрецией строение метакристалла пирита, характер распределения химических элементов в нем несколько различается. Как и в конкреции, зона повышенных концентраций Pb и Bi в кристалле повторяет контуры ядра пирита-Д (рис. 6б, в). На месте прожилков субгидрального пирита-М содержания Pb и Bi закономерно падают. Содержания Au, Ag и Cu совмещены в пространстве и распределены в виде узкой зоны в субгидральном пирите-М краевой части кристалла пирита (рис. 6г, е, ж). Пятна высоких концентраций примеси Cu в микрозернистом пирите-Д, вероятно, связаны с вкрапленностью халькопирита (см. рис. 6ж). Участки повышенных содержаний As и Sb в кристалле пирита, в отличие от конкреции, сосредоточены вдоль внешней границы пирита-М (рис. 6д, з). Участки повышенных содержаний Co и Ni расположены преимущественно в микрозернистом пирите-Д, а также в нерудной матрице (рис. 6и, к). Как и для конкреции, для внешней части каймы субгидрального пирита-М характерно обогащение Co и Ni. Области повышенных концентраций Zn находятся в кайме субгидрального пирита (см. рис. 6л).

Для кристалла пирита характерна пространственная корреляция Te с концентрациями Pb и Bi, связанная с галенит-теллуридной ассоциацией (рис. 7в). Примеси Al и Mg сконцентрированы в микрозернистом пирите-Д ядра метакристалла и в

значительной степени в нерудной матрице кремнистого алевропелита (рис. 7к, л). Пятнистое распределение Ti связано с включениями сфена и рутила в нерудной массе и в пирите-Д (рис. 7м).

Содержание элементов-примесей в пирите конкреций и метакристаллов

В отличие от данных геохимического картирования точечные LA-ICP-MS анализы дают количественную оценку вариаций содержаний элементов-примесей в разновидностях пирита кремнистых алевропелитов (табл. 2). Микрозернистый пирит-Д сильно неоднороден по содержанию элементов-примесей. Обособленную группу составляют микрозернистый пирит-Д с высокими концентрациями Te, Bi, Au и Ag, связанными с вкрапленностью самородного золота и теллуридов (пирит-Д-1). Микрозернистый пирит без вкрапленности редких минералов обеднен присущими им элементами-примесями, но при этом обладает значительными содержаниями As (пирит-Д-2).

Субгидральный пирит-М периферийных зон конкреций и кристаллов характеризуется крайне варьирующими содержаниями ряда химических элементов (см. табл. 2). Пирит-М с включениями самородного золота, теллуридов и нерудных минералов отличается от аналогичного пирита повышенными концентрациями большинства элементов-примесей (анализ пирит-М-1). Небольшая часть анализов пирита-М, с повышенными содержаниями Mn, As и обедненная всеми остальными элементами, характеризует пирит-М-2 без включений нерудных и акцессорных минералов (см. табл. 2). В целом отмечается некоторое истощение элементами-примесями обеих разновидностей субгидрального пирита-М по сравнению с микрозернистым пиритом-Д.

Au–Ag. Микрозернистый пирит-Д-1 с вкрапленностью редких минералов характеризуется высокими содержаниями Au (7–63) и Ag (24–181 г/т). Более значительные вариации концентраций Au (0.04–92) и Ag (0.1–288 г/т) обнаружены в пирите-М-1. На порядки меньше Au и Ag содержится в обедненных большинством элементов-примесей разновидностях пирита-Д-2 и пирита-М-2 (см. табл. 2). Повышенные содержания элементов благородных металлов в разновидностях пирита, очевидно, связаны с вкрапленностью самородного золота, электрума, петцита и гессита. На диаграммах содержаний Au–Ag фигуративные точки разновидностей субгидрального и микрозернистого пирита демонстрируют отчетливую прямую зависимость (рис. 8а). Большой разброс точек пирита-М на графике отчетливо отражает неоднородность в распределении Au и Ag в данном типе пирита.

Bi–Te. Максимальные концентрации висмута и теллура зафиксированы в микрозернистом

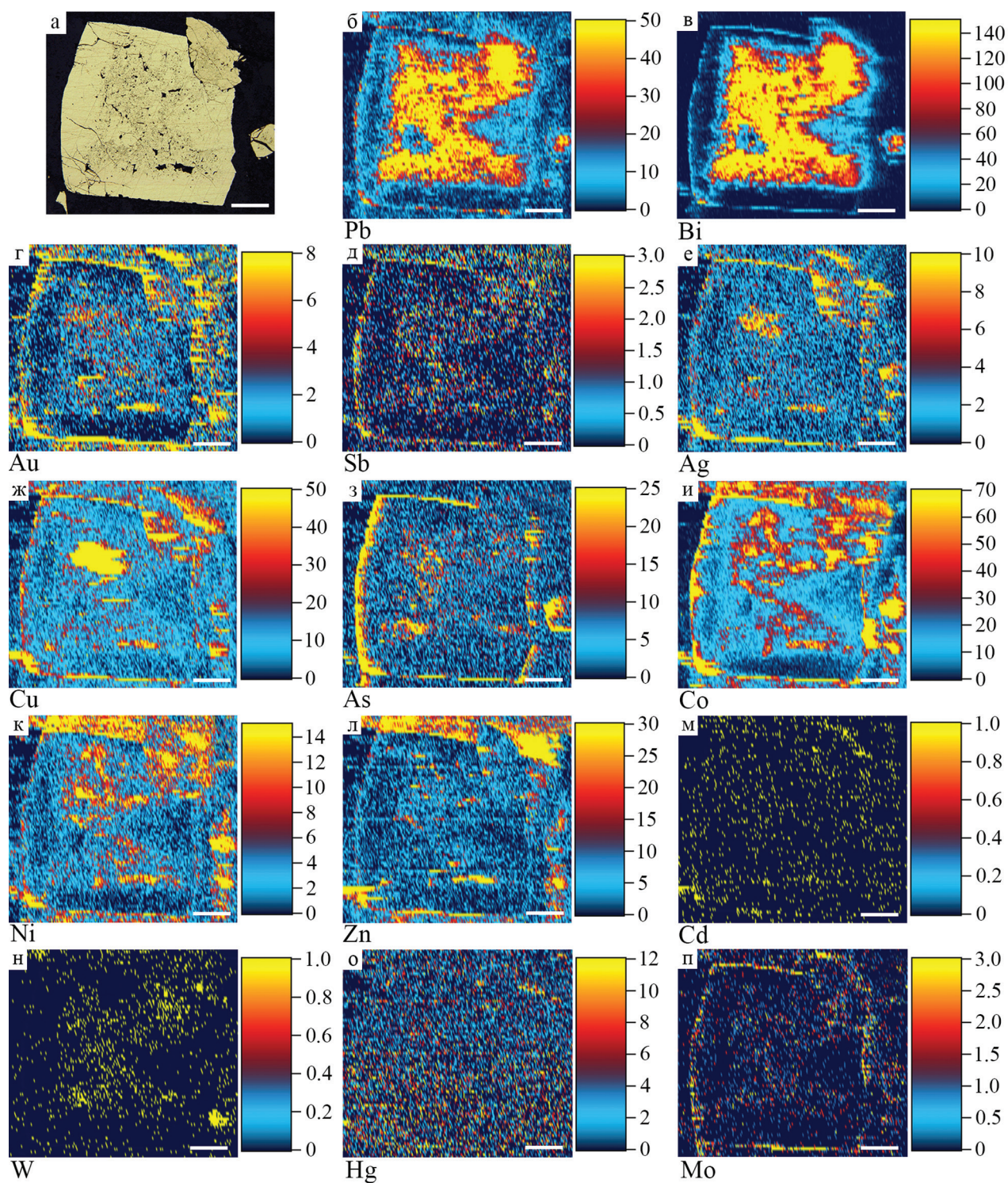


Рис. 6. Геохимические микрокарты распределения элементов в срезе метакристалла пирита кремнистых алевропелитов.

а – микрофотография кристалла, б–п – геохимические карты распределения элементов по данным LA-ICP-MS анализа. Цветная шкала отражает интенсивность элемента в секунду (CPS). Масштабная линия – 0.1 мм.

Fig. 6. Geochemistry micromaps of distribution of the elements in cross section of pyrite metacrystal of siliceous siltstone.

а – microphoto of crystal, б–п – geochemistry micromaps of distribution of the elements by LA-ICP-MS data. The color scale reflects the intensity of the elements per second (CPS). Scale bar is 0.1 mm.

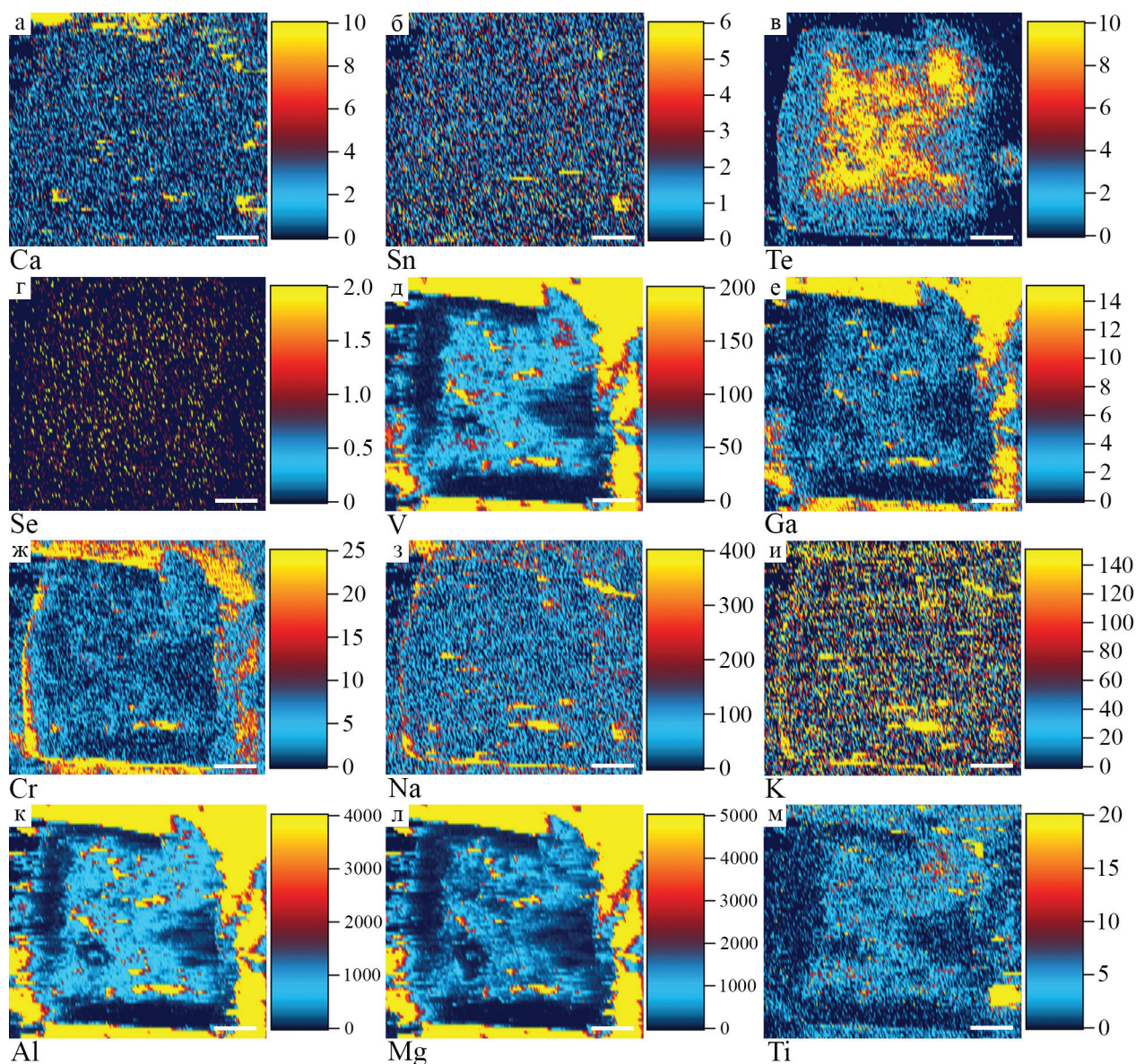


Рис. 7. Геохимические микрокарты распределения элементов в срезе метакристалла пирита кремнистых алевропелитов.

а – микрофотография кристалла, б–м – геохимические карты распределения химических элементов по данным LA-ICP-MS анализа. Цветная шкала отражает интенсивность элемента в секунду (CPS). Масштабная линия – 0.1 мм.

Fig. 7. Geochemistry micromaps of distribution of the elements in cross section of pyrite metacrystal of siliceous siltstone.

а–м – geochemistry micromaps of distribution of the chemical elements by LA-ICP-MS data. The color scale reflects the intensity of the elements per second (CPS). Scale bar is 0.1 mm.

пирите-Д. В обогащенной теллуридами разновидности пирита-Д-1 содержания Те (322–2240 г/т) и Вi (83–604 г/т) несколько больше, чем в пирите-М-1 (см. табл. 2).

Минимальные содержания Те (2.1–23) и Вi (0.06–2.7 г/т) характерны для пирита-М-2, не содержащего включений теллуридов. В пирите-Д-2 фиксируются относительно высокие концентрации

теллура (20–229) и висмута (6.8–64 г/т). На графике в координатах Те–Вi фигуративные точки микрозернистого пирита-Д находятся в прямой зависимости (рис. 86). На графиках Те–Вi две группы субгидрального пирита-М образуют две обособленные области, на которых заметно обеднение элементами-примесями пирита-М по сравнению с пиритом-Д (см. рис. 86). Пониженные concentra-

Таблица 2. Химический состав пирита кремнистых алевропелитов Юбилейного месторождения по данным LA-ICP-MS (г/г, Fe в мас.%)

Table 2. Chemical composition of various types pyrite of siliceous siltstone of Yubileynoe VMS deposit according to LA-ICP-MS (ppm, Fe content in wt %)

Типы пирита		Mg	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
Пирит-М-1 (n = 20)	ср	115	464	18	16	2.0	2.1	46.5	80
	σ	133	463	27	34	3.1	3.1	0	61
	мин	1.0	100	0.1	0.01	0.1	1.0	46.5	17
	макс	405	1460	89	135	8.2	8.2	46.5	194
Пирит-М-2 (n = 5)	ср	252	1603	1.4	3.3	1.7	52	46.5	3.7
	σ	386	2973	1.3	5.2	2.3	85	0	6.6
	мин	52	100	0.1	0.4	0.1	6.1	46.5	0.2
	макс	940	6893	3.4	13	5.2	204	46.5	16
Пирит-Д-1 (n = 6)	ср	2779	9650	188	77	17.3	309	46.5	140
	σ	3300	7122	190	55	10.8	231	0	197
	мин	636	1898	13	13	2.8	121	46.5	9.3
	макс	8927	18167	486	135	31.6	746	46.5	528
Пирит-Д-2 (n = 6)	ср	1952	5576	276	66	16.9	378	46.5	63
	σ	1519	4726	154	44	9.7	180	0	69
	мин	563	1972	27	12	3.9	145	46.5	2.9
	макс	4302	14224	466	108	29.0	676	46.5	164
Типы пирита		Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Sn
Пирит-М-1 (n = 20)	ср	16	25	6.6	101	143	0.3	51	0.02
	σ	19	33	12	114	54	0.7	71	0.04
	мин	4.3	1.0	1.0	4.6	53	0.01	0.1	0.01
	макс	81	92	52	422	273	2.8	288	0.1
Пирит-М-2 (n = 5)	ср	12	3.7	7.9	3158	16	0.7	1.2	0.03
	σ	23	2.0	12	3140	29	1.1	1.4	0.03
	мин	0.3	1.0	2.1	8.0	1.0	0.01	0.2	0.01
	макс	53	6.4	29	7246	66	2.4	3.7	0.1
Пирит-Д-1 (n = 6)	ср	52	471	50	569	93	1.9	79	0.1
	σ	52	853	43	642	59	2.5	69	0.1
	мин	14	29	20	116	17	0.3	24	0.01
	макс	144	2198	132	1764	155	6.9	181	0.2
Пирит-Д-2 (n = 6)	ср	46	141	45	1544	22	1.6	5.3	0.2
	σ	37	95	30	1179	12	1.5	2.7	0.1
	мин	12	23	17	588	9.6	0.4	1.4	0.01
	макс	99	251	92	3755	45	4.2	8.7	0.4
Типы пирита		Sb	Te	W	Au	Tl	Pb	Bi	U
Пирит-М-1 (n = 20)	ср	0.4	826	0.2	17	0.004	68	47	0.02
	σ	0.7	714	0.4	22	0.005	17	51	0.04
	мин	0.01	180	0.01	0.04	0.001	0.1	0.1	0.001
	макс	2.1	2376	1.7	92	0.02	336	163	0.1
Пирит-М-2 (n = 5)	ср	1.7	8.4	0.01	1.1	0.01	45	1.1	0.001
	σ	2.5	8.6	0.01	1.4	0.01	47	1.3	0.001
	мин	0.01	2.1	0.01	0.04	0.001	2.6	0.06	0.001
	макс	6.1	23	0.01	3.3	0.03	100	2.7	0.002
Пирит-Д-1 (n = 6)	ср	4.5	883	0.7	29	0.02	593	216	0.6
	σ	4.7	721	0.5	22	0.02	368	201	1.0
	мин	0.2	322	0.1	7.0	0.001	172	83	0.05
	макс	11	2240	1.2	63	0.05	1109	604	2.7
Пирит-Д-2 (n = 6)	ср	9.7	154	0.6	2.3	0.03	654	37	0.4
	σ	4.1	72	0.3	1.8	0.2	294	23	0.3
	мин	3.2	20	0.02	0.3	0.001	108	6.8	0.2
	макс	16	229	0.9	5.3	0.06	1008	64	0.9

Примечание. В скобках указано количество анализов (n). LA-ICP-MS анализы выполнены в Тасманийском университете (г. Хобарт, Австралия). Аналитики: В.В. Масленников, С.П. Масленникова.

Note. Number of analyses shown in brackets (n). LA-ICP-MS analyses were performed in University of Tasmania (Hobart, Tasmania). Analysts V.V. Maslennikov, S.P. Maslennikova.

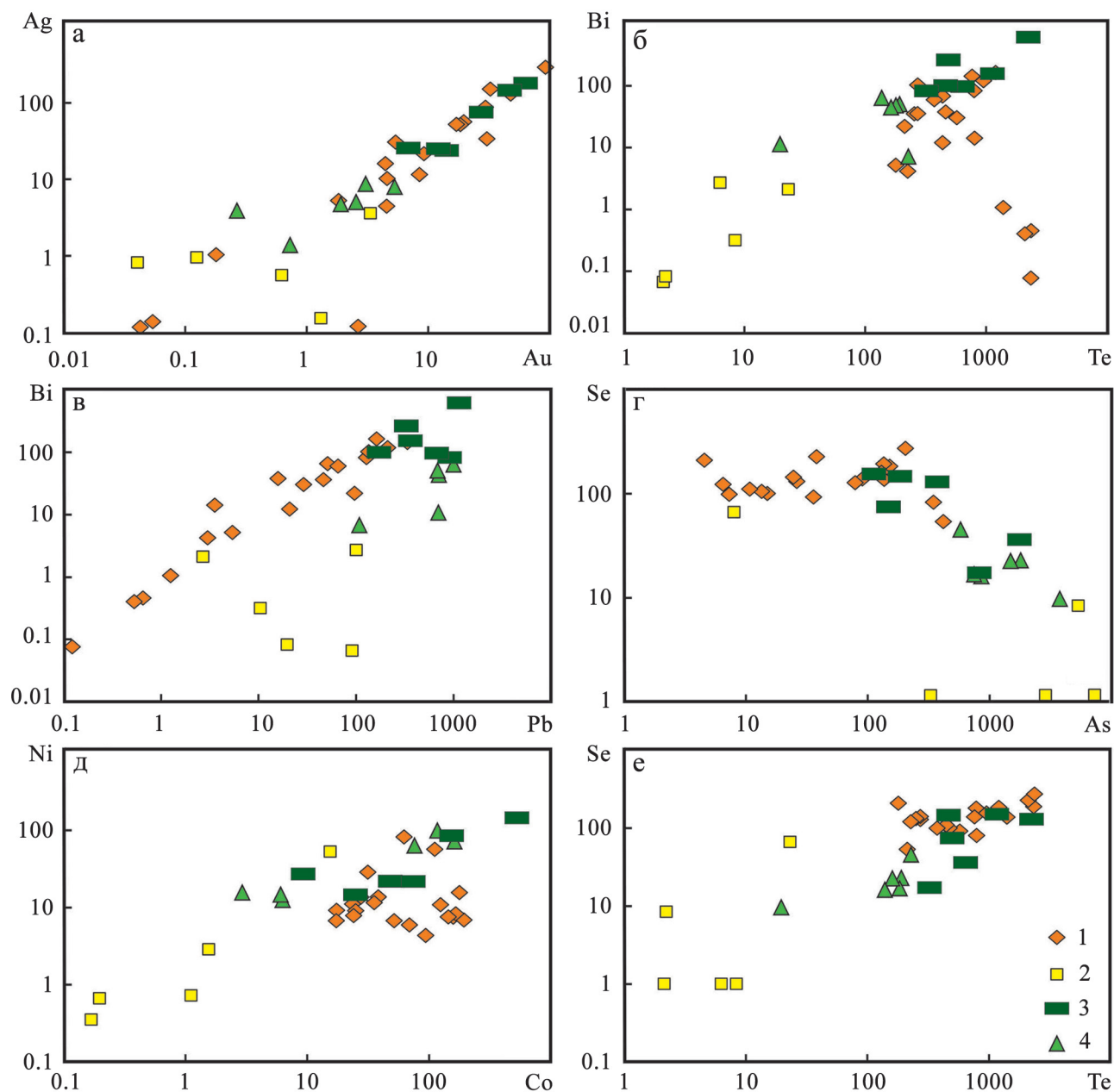


Рис. 8. Диаграммы содержаний Au–Ag, Te–Bi, Pb–Bi, As–Se, Co–Ni, Te–Se в разновидностях пирита по данным ЛА-ИСП-МС анализов (г/т).

1 – субгедра́льный пирит-М-1, 2 – субгедра́льный пирит-М-2, 3 – микрозернистый пирит-Д-1, 4 – микрозернистый пирит-Д-2.

Fig. 8. The correlation diagrams Au–Ag, Te–Bi, Pb–Bi, As–Se, Co–Ni, Te–Se in various type of pyrite by LA-ICP-MS data (ppm).

1 – subhedral pyrite-M-1, 2 – subhedral pyrite-M-2, 3 – micrograin pyrite-D-1, 4 – micrograin pyrite-D-2.

ции висмута в пирите-М-2 и характерная для него обратная зависимость Bi и Te могут указывать на различную ассоциацию теллуридов в пирите-М и пирите-Д.

Pb. Минимальные содержания свинца (до 336 г/т) определены в субгедральном пирите-М

(см. табл. 2). На порядок более высокие концентрации Pb характерны для пирита-Д-1 (172–1109 г/т) и пирита-Д-2 (108–1008 г/т). На графике Pb–Bi точки анализов пирита-М образуют две отдельные области, на которых заметно обеднение свинцом в сравнении с пиритом-Д (рис. 8в).

As–Se. Повышенные содержания As характерны для разновидностей пирита-Д-2 (588–3755) и пирита-М-2 (8–7246 г/т) без вкрапленности теллуридов и самородного золота. В обогащенном Те, Вi, Au и Ag пирите-Д-1 и пирите-М-1, наоборот, наблюдаются высокие концентрации Se (см. табл. 2). На диаграмме As–Se для пирита-Д отчетливо наблюдается обратная зависимость, а для субгедрального пирита-М какая-либо явная корреляция не характерна (см. рис. 8г). На графике содержаний Те–Se фигуративные точки пирита-Д и пирита-М-1 располагаются в слабой прямой зависимости и отличаются близкими концентрациями Se и Те (см. рис. 8е). Пирит-М-2 обеднен как селеном, так и теллуром.

Cu–Zn. Микрозернистый пирит-Д характеризуется наибольшими концентрациями Cu (до 2198) и Zn (до 132 г/т), связанными, очевидно, с вкрапленностью халькопирита и сфалерита. В разновидностях пирита-М содержания меди и цинка минимальны и не превышают 92 и 52 г/т соответственно.

Co–Ni. На геохимических микрокартах распределения кобальта и никеля бросается в глаза неоднородность их распределения, наблюдаемая как в пирите-Д, так и в пирите-М. Точечные LA-ICP-MS анализы демонстрируют близкие содержания Ni (в среднем от 16 до 52 г/т) во всех изученных разновидностях пирита (см. табл. 2). Максимальные концентрации Co (9.3–528 г/т) характерны для пирита-Д-1, а минимальные (0.2–16 г/т) – для мышьяковистого пирита-М-2. На графике содержаний Co–Ni группы пирита-Д и пирита-М образуют пересекающиеся области, не показывающие какую-либо корреляцию между этими элементами (см. рис. 8д).

Sb. Максимальные концентрации сурьмы характерны для пирита-Д-2 (3.2–16) и пирита-Д-1 (0.2–11 г/т). В субгедральном пирите-М содержания Sb немного меньше и не превышают 6.1 г/т (см. табл. 2). Примесь Sb может быть связана с вкрапленностью галенита и блеклых руд.

Si–Mg. Наиболее высокие средние содержания кремния и магния, в несколько тысяч г/т, зафиксированы в пирите-Д (см. табл. 2). На порядок меньшие концентрации этих же элементов характерны для пирита-М. Существенные вариации содержания Mg и Si в различных зонах конкреций и метакристаллов пирита вызваны неравномерным распределением включений кварца и алюмосиликатов.

Mn, Ti и V. Главным концентратором марганца – характерной примеси низкотемпературного пирита – выступают разновидности пирита-Д (в среднем 378 и 309 г/т). В пирите-М содержания Mn на один-два порядка меньше (см. табл. 2). Многочисленные включения нерудных минералов, в том числе рутила и сфена, в микрозернистом пирите-Д обусловили в нем высокие содержания Ti (до 486 г/т). Очищенный от пойкилитов пирит-М отличается

ся пониженными концентрациями Ti (до 89 г/т). Максимальные содержания примеси V характерны для обогащенных теллуридами разновидностей пирита-Д (13–135) и пирита-М (0.01–135 г/т), а также мышьяковистого пирита-Д (12–108 г/т).

Cr. Повышенные содержания литогенной примеси хрома отмечаются в микрозернистом пирите-Д-1 (2.8–31.6) и пирите-Д-2 (3.9–29 г/т). В разновидностях субгедрального пирита-М содержания Cr достигают всего лишь 8.2 г/т (см. табл. 2). Обогащение хромом пойкилитового ядра конкреции пирита, вероятно, связано с его вхождением в состав включений алюмосиликатов.

Sn. Концентрации еще одного литогенного компонента – олова – крайне малы в исследованных разновидностях пирита. В пирите-Д содержания Sn достигают только 0.4 г/т, а в субгедральном пирите-М не превышают 0.1 г/т (см. табл. 2).

Tl. Несмотря на вкрапленность концентрирующего в себе таллий галенита, в пирите-Д зафиксированы крайне низкие содержания таллия (0.001–0.06 г/т). Аналогичные низкие концентрации характерны и для пирита-М (0.001–0.03 г/т).

W. Содержания литогенной примеси вольфрама в разновидностях пирита-Д (0.02–1.2 г/т) и пирита-М (0.01–1.7 г/т) варьируют незначительно.

Mo. Максимальные концентрации гидрогенной примеси молибдена характерны для пирита-Д (до 6.9 г/т). В субгедральном пирите-М содержания Mo не превышают 2.8 г/т (см. табл. 2). Повышенные концентрации Mo в микрозернистом пирите-Д могут свидетельствовать в пользу участия морской воды в его формировании [Butler, Nesbitt, 1999].

U. Повышенные содержания урана характерны для пойкилитового пирита-Д (до 2.7 г/т). В пирите-М зафиксированы его незначительные концентрации (0.1 г/т).

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АССОЦИИИ

Методом максимального корреляционного пути по матрице коэффициентов корреляции [Смирнов, 1981] для пойкилитового пирита-Д и субгедрального пирита-М определены минералогическо-геохимические ассоциации (табл. 3).

Для пирита-Д выявлено шесть геохимических ассоциаций. Первая ассоциация – Au, Ag, Вi и Те – связана с вкрапленностью самородного золота и теллуридов висмута. Вторая ассоциация представлена устойчивой парой Cu и U, отражающей пространственную корреляцию прожилков халькопирита и пойкилитов нерудных минералов в ядре пирита-Д. Третья ассоциация (Co + Ni + Tl) характеризует изоморфную примесь элементов в пирите. Цинк и свинец в четвертой ассоциации находятся вместе с Mg, Mo, Mn и Ti. Данная связь указывает на наличие включений сфалерита и галени-

Таблица 3. Ассоциации химических элементов в разновидностях пирита конкреций и метакристаллов кремнистых алевропелитов Юбилейного месторождения**Table 3.** Chemical element assemblages in various types of pyrite nodules and metacrystals of siliceous siltstone of Yubileynoe VMS deposit

Минерал	Ассоциации
Пирит-Д	I(Au+Ag+Bi+Te) + II(Cu+U) + III(Co+Ni+Tl) + IV(Mg+Mo+Zn+Mn+Ti+Pb) + V(W+V+Sn) + Cr – VI(Sb+As) – Si – Se
Пирит-М	I(W+V+U+Ti+Bi+Pb+Cr+Cu) + Sn – Mo + II(As+Sb) – III(Mn+Mg+Si) + Zn – IV(Tl+Ni) – V(Co+Te+Se) – VI(Ag+Au)
Пирит-Д + пирит-М	I(Au+Ag) – II(Bi+Cu+U) + III(Pb+Ti+Mn+Mg+Zn) + IV(Cr+V+W+Sn) + V(Mo+Tl+Ni+Co) + VI(Te+Se) – Si – VII(Sb+As)

та в пирите-Д, обогащенном элементами гидрогенной (Mo) и гиалокластогенной (Mg, Mn, Ti) группы. Пятая ассоциация еще раз демонстрирует концентрацию литогенных (W + V + Sn) элементов в пойкилитовом пирите-Д. Устойчивая пара Sb и As в шестой ассоциации связана с вкрапленностью блеклых руд, не зафиксированной нами при микронзондовом изучении пирита. Неясным остается отсутствие каких-либо связей Si с другими элементами, несмотря на многочисленные включения кварца в пирите-Д.

Первая характерная для пирита-М ассоциация (W + V + U + Ti + Bi + Pb + Cr + Cu) доказывает пространственное совмещение включений нерудных минералов и вкрапленности галенита и халькопирита (см. табл. 3). Примесь висмута, несмотря на наличие теллуридов висмута в пирите-М, скорее всего, связана с галенитом. Вторая ассоциация отражает наличие в субгедральном пирите-М вкрапленности блеклых руд. Третья ассоциация характеризует включения алюмосиликатов в пирите-М. Четвертая ассоциация, а также отсутствие значимой связи между Co и Ni демонстрирует наблюдаемую на микрокартах разобщенность в распределении этих элементов в кайме пирита-М. Пятая ассоциация отражает изоморфное вхождение Co, Te и Se в состав пирита. Шестая ассоциация свидетельствует о наличии в пирите-М вкрапленности самородного золота.

Методом максимального корреляционного пути по всей выборке LA-ICP-MS анализов пирита были выявлены общие минералого-геохимические ассоциации элементов-примесей (см. табл. 3). Первая ассоциация отражает характерную для обоих типов пирита устойчивую связь между Au и Ag. Вторая ассоциация указывает на взаимосвязь Bi, Cu и U. Эти элементы хорошо коррелируют друг с другом в обеих разновидностях пирита, что может свидетельствовать о пространственной связи между прожилками халькопирита и минералами висмута. Минеральная форма урана нами не была обнаружена, но, вероятно, представлена уранинитом. Третья группа элементов связана с характерной для пирита-Д ассоциацией галенита, сфалерита и не-

рудных минералов. Четвертая ассоциация показывает устойчивую концентрацию литогенных элементов (Cr, V, W, Sn) во всех разновидностях пирита конкреций и метакристаллов. Пятая и шестая ассоциации характеризуют изоморфную примесь элементов-примесей в пирите. Неясным остается отсутствие корреляции между Te и Bi – характерными элементами теллуридов. Устойчивая ассоциация Sb и As, наблюдаемая в обоих типах пирита, связана с вкрапленностью блеклых руд.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные дают нам возможность понять некоторые особенности роста и геохимической эволюции сульфидной минерализации. Кремнистые слои флангов Юбилейного месторождения содержат многочисленные конкреции, эвгедральные кристаллы и сегрегации пирита, не несущие признаков кластогенного происхождения. Подобные сульфидсодержащие кремнистые породы могли появиться при смешении мельчайших сульфидных частичек с фоновыми осадками. Принято считать, что главенствующую роль в процессе преобразования подобных пород играет диагенез [Масленников, 2006]. Предполагается, что изученные аутигенные конкреции и эвгедральные метакристаллы пирита формировались в несколько последовательных стадий.

Роль литогенеза в формировании сульфидных конкреций

Породы флангов рудной залежи, содержащие конкреции и метакристаллы пирита, сформированы из сульфидного, вулканогенного и гиалокластического материала, поступающего из разрушающихся сульфидных холмов и вулканических построек. Открытые для поступления морской воды сульфидные обломки в первую очередь подверглись процессу гальмиролиза. Гальмиролизом называется совокупность процессов механического, химического и биохимического преобразования осадков на поверхности дна при взаимодей-

ствии их с морской водой [Hummel, 1922]. Предполагается, что гальмиролиз может протекать и ниже поверхности осадка в зоне влияния морских вод [Фербридж, 1971]. Признаки гальмиролиза появляются после длительного взаимодействия осадка с океанской водой либо благодаря крайней химической несовместимости компонентов осадка с морской водой (сульфиды, гиалокласты). Гальмиролиз и растворение мелких рудокластов в верхней части сульфидно-гиалокластитовых слоев происходили в окислительных кислых условиях [Масленников и др., 2017a]. Миграция обогащенных поровых растворов в нижнюю бескислородную часть слоев, с восстановительными субнейтральными условиями среды, приводила к формированию насыщенных элементами-примесями конкреций пирита-Д. Растворяющиеся в стадии гальмиролиза сфалерит-халькопирит-пиритовые рудокласты с включениями теллуридов и самородного золота во многом предопределили геохимическую специализацию пиритовых конкреций. В первую очередь растворению подвергались обломки колломорфного и тонкозернистого пирита, их место занимали сегрегации псевдоморфного халькопирита. Происходило насыщение иловых растворов элементами-примесями, характерными для исходных рудокластов. Вулканические стекла в стадию гальмиролиза замещались смектитами [Maslennikov et al., 2012].

Дальнейшие процессы преобразования дегидратации, цементации осадка и превращения его в осадочную горную породу произошли в стадию диагенеза. Диагенез представляет собой совокупность процессов преобразования рыхлых осадков в осадочные горные породы [Геологический словарь, 1973]. Восстановительные условия диагенеза и наличие обогащенных металлами иловых вод обусловили быстрый рост микрозернистых ядер конкреций пирита-Д. В эту стадию происходил захват многочисленных включений кварца, плагиоклаза, гидрослюда и прочих нерудных минералов в пирите-Д. Несмотря на то что теллуриды характерны для более позднего пирита-М, предполагается, что часть минералов теллура сформировались в пирите-Д уже на стадии диагенеза.

Ядро микрозернистого пирита-Д конкреций и метакристаллов практически всегда обрастает каймой “гладкого” субгедрального пирита-М различной мощности. Появление пирита-М связывается с процессами катагенеза и, вероятно, раннего метабенеза. Данные процессы, протекавшие в условиях низких (катагенез) и повышенных (метабенез) температур и давлений, характеризуются уплотнением горной породы, растворением и перекристаллизацией большинства аутигенных минералов. В эти стадии происходило дорастание конкреций, образование прожилков и вкрапленности пирита-М в ядре микрозернистого пирита-Д. Предполагается, что формирование пирита-М осуществлялось за

счет замещения плотной литифицированной кремнистой породы в восстановительных щелочных условиях. При этом практически не проявлялся захват пойкилитов нерудных минералов. Щелочные условия способствовали растворению алюмосиликатов, а восстановительные поровые воды переводили в раствор большинство химических элементов. В первую очередь формировался субгедральный пирит-М, содержащий минимальное количество большинства элементов-примесей, за исключением As и Ni. По мере уменьшения процентного количества поровых вод в остаточных поровых металлоносных рассолах нарастала концентрация микроэлементов [Масленников и др., 2017a]. Это обусловило выпадение большинства элементов-примесей в виде теллуридов Bi, Ag, Au, Pb, Hg и самородного золота. Еще одним источником элементов для формирования акцессорных минералов являлся растворяющийся микрозернистый пирит-Д. Рост конкреции завершался отложением обогащенного химическими элементами субгедрального пирита-М. Это подтверждается микрокартами распределения элементов-примесей конкреции и кристалла пирита, где во внешней части каймы отмечаются повышенные содержания Au, Ag, Sb, Cu, Zn, Co, Mo, Ca, Sn, Se, Cr, Na. Наличие в пирите-Д пятен, прожилков и апофизов пирита-М свидетельствует в пользу частичного растворения раннего пойкилитового пирита-Д и заполнения пустот более поздним “гладким” пиритом-М. С прожилками пирита-М связана вкрапленность теллуридов, самородного золота, пирротина, халькопирита, сфалерита и галенита. Лишенный вкрапленности редких минералов пирит-М, как и аналогичная разновидность пирита-Д, характеризуется повышенными содержаниями As, Mn и низкими концентрациями всех прочих элементов. Это может указывать на существование, как минимум, двух генераций пирита-Д и пирита-М. Формирование конкреций и метакристаллов пирита завершилось образованием каймы параллельно-шестоватого кварца, которая может свидетельствовать о собирательной перекристаллизации пирита [Япаскурт, 1999].

Сопоставление конкреций колчеданных месторождений мира

По сравнению с пиритом конкреций, обнаруженных в окисдно-железистых отложениях флангов Талганского колчеданного месторождения [Аюпова и др., 2014], пирит кремнистых алевропелитов Юбилейного месторождения содержит больше As, Ag, Au и особенно Te. Пирит Талганского месторождения в большей степени обогащен литофильными компонентами (Ti, W), а также Ni, Co, Cu, Zn. Сульфидные конкреции углеродистых алевропелитов Сафьяновского месторождения отличаются более высокими содержаниями V, Mn,

Co, Ni, Se, Ag, Bi, но уступают в концентрациях Te и Au [Масленников и др., 2016]. Конкреции пирита безрудных вулканогенно-осадочных толщ (улу-тауская свита) характеризуются близкими к пириту конкреций Юбилейного месторождения содержаниями пирита Co и Ni, повышенными концентрациями As, Mn и крайне низкими содержаниями прочих элементов [Аюпова и др., 2014]. Сульфидные конкреции колчеданного месторождения Лаханос (Турция) уступают пириту Юбилейного месторождения в концентрациях Mn, As, Se, Te, Au, но при этом обогащены Sb и в особенности Tl [Масленников и др., 2017a]. Пирит конкреций месторождения Брацемак-МакЛеод (Канада), по сравнению с пиритом Юбилейного месторождения, обогащен Co, Ni, Tl и обеднен Au и Te [Genna, Gaboury, 2015].

Зональность конкреций пирита кремнистых алевропелитов месторождения Юбилейное напоминает сульфидные конкреции из иллит-гематитовых госсанитов колчеданного месторождения Лаханос (Турция) и известковистых туффилов месторождения Брацемак-МакЛеод (Канада) [Genna, Gaboury, 2015; Масленников и др., 2017a]. В сравниваемых месторождениях конкреции содержат аналогичное ядро пойкилитового пирита, обрастающее каймой метакристаллического пирита и марказита (Лаханос) или метакристаллическим и субгедральным пиритом (Брацемак-МакЛеод). Микрохимия конкреций также имеет черты сходства: 1) повышенные содержания большинства халькофильных элементов (Cu, Pb, Ag, Au, Te, Bi и Sb) в ядрах конкреций; 2) наличие зоны во внешней части каймы конкреции, обогащенной большинством элементов-примесей (Sb, As, Mo, Ni и др.). Как и в канадской конкреции, в ядре микрозернистого пирита конкреций месторождения Юбилейное обнаружены прожилки халькопирита и сфалерита, с которыми могут быть связаны повышенные содержания Cu и Zn. Марказит-пиритовые конкреции месторождения Лаханос не содержат сфалерита и халькопирита, что может быть связано с формированием их в более кислых и окислительных условиях. Концентрация сфалерита в конкрециях месторождения Брацемак-МакЛеод, вероятно, связана с более высокой щелочностью среды, которая обеспечивалась примесью известковистого материала [Масленников и др., 2017a]. В конкрециях и метакристаллах Юбилейного месторождения обнаружена вкрапленность самородного золота и теллуридов Bi, Ag, Au, Hg, Pb, которые не характерны для канадских конкреций, а в турецких месторождениях место теллуридов занимают сульфосили висмута [Аюпова и др., 2013]. Предполагается, что главную роль в обогащении конкреций и метакристаллов Юбилейного месторождения аксессуарными минералами сыграл состав исходных сульфидных рудокластов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кремнистые алевропелиты рудоконтролирующего горизонта Второй рудной залежи медно-колчеданного месторождения Юбилейное содержат многочисленные аутигенные конкреции и метакристаллы пирита. Конкреции и метакристаллы имеют зональное строение: выделяется ядро пойкилитового микрозернистого пирита-Д, окруженное каймой субгедрального пирита-М. В диагенетическом ядре конкреции концентрируются химические элементы, характерные для пойкилитов кварца и алюмосиликатов (Si, Al, Mg, V, Cr), рутила и сфена (Ti), вкрапленности халькопирита (Cu), сфалерита (Zn), галенита (Pb, Sb, Bi), тетраэдрит-теннантита (As, Sb), самородного золота, петцита и гессита (Au, Ag, Te), теллуридов висмута (Te, Bi), алтита (Pb, Te) и колорадоита. Также в микрозернистом пирите-Д повышены содержания изоморфных Co и Ni. Значительная часть каймы субгедрального пирита-М обеднена большинством химических элементов, за исключением Ni и As. Завершающая стадия роста конкреции сопровождалась обогащением субгедрального пирита как халькофильными (Au, Ag, Sb, Bi, Cu, Zn, Hg), так и литофильными (Ca, K, Na, Cr) элементами-примесями. Формирование каймы пирита-М сопровождалось частичным растворением микрозернистого ядра диагенетических конкреций и формированием вкрапленности халькопирита, сфалерита, пирротина, самородного золота и теллуридов Au, Ag, Bi, Pb, Hg в прожилках пирита-М. Так же, как и в конкреции, в эвгедральном метакристалле пирита наружная кайма пирита-М обогащена большинством элементов-примесей (Pb, Au, Ag, Sb, Cu, As, Mo, Cr и др.). Микрозернистое ядро метакристалла пирита при этом обогащено меньшим, по сравнению с конкрецией, количеством элементов-примесей (Pb, Bi, Te).

Метакристаллы и конкреции пирита развились в стадию диагенеза из сходных микроконкреций пирита-Д. Предполагается что в процессе катагенеза и, вероятно, метагенеза ядра метакристаллов в большей степени подверглись перекристаллизации и обрастанию субгедральным пиритом-М, чем конкреции пирита.

Конкреции кремнистых алевропелитов месторождения Юбилейное развивались по сходной модели с сульфидными конкрециями колчеданных месторождений Лаханос (Турция) и Брацемак-МакЛеод (Канада). Различия в минеральном составе конкреций могут быть связаны с вариациями физико-химических условий формирования и различным составом исходных сульфидных рудокластов. Полученные минералогические и геохимические данные существенно расширяют представление об особенностях развития сульфидного аутигенеза в рудовмещающих толщах колчеданных месторождений.

Авторы благодарны сотрудникам Института минералогии УрО РАН Н.Р. Аюповой, С.П. Масленниковой и И.Ю. Мелекесцевой за помощь в работе и ценные рекомендации, И.А. Блинову – за выполнение аналитических работ, геологам ООО “Башкирская медь” А.Е. Федодееву и М.С. Хасанову – за содействие в проведении полевых работ, сотруднику Университета Тасмании Л.В. Данюшевскому – за возможность проведения LA-ICP-MS анализов.

Исследования проведены в рамках проекта РФФИ № 17-05-00854 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Артемьев Д.А., Масленников В.В., Филиппова К.А. (2017) Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией в минералогическо-геохимических исследованиях Института минералогии УрО РАН. “*Металлогения древних и современных океанов-2017*”. Мат-лы науч. конф. Миасс: ИМинУрО РАН, 201-206.
- Аюпова Н.Р., Масленников В.В. (2005) Гальмиролититы Узельгенского колчеданосного поля (Южный Урал). Миасс: УрО РАН, 199 с.
- Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Котляров В.А. (2013) Сульфовисмутиты в окисдно-железистых продуктах субмаринного окисления обломочных руд медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Турция). *Записки РМО*, **142**(2), 83-93.
- Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Масленникова С.П. (2014) Диагенетическая сульфидная минерализация в окисдно-железистых отложениях колчеданных месторождений Урала. “*Металлогения древних и современных океанов-2014*”. Мат-лы науч. конф. Миасс: ИМинУрО РАН, 103-110.
- Викентьев И.В., Саенко А.Г., Карелина Е.В., Ежов А.И., Трубкин Н.В. (2011) Минералогические особенности руд медноколчеданного месторождения Юбилейное (Ю. Урал). *Вестн. РУДН. Сер. Инженерные исследования*, (1), 84-89.
- Воробьев В.В., Попов Е.В., Сапонов А.В., Антошкин Д.М., Попова Л.П. (1973ф) Отчет о детальной разведке Юбилейного медноколчеданного месторождения на Южном Урале в 1969–1973 гг. Ч. 1. Бурибай, 352 с.
- Геологический словарь. (1973) Т. 1. М.: Недра, 487 с.
- Зайков В.В., Масленников В.В., Теленков О.С., Санько Л.А. (1989) Железисто-кремнистые отложения Молодежного колчеданного месторождения (Южный Урал). *Кремнисто-железистые отложения колчеданосных районов*. Инф. материалы. Свердловск: УрО АН СССР, 109-127.
- Злотник-Хоткевич А.Г. (1989) Железистые и кремнисто-железистые осадки колчеданных месторождений. *Кремнисто-железистые отложения колчеданосных районов*. Инф. материалы. Свердловск: УрО АН СССР, 45-52.
- Косарев А.М., Светов С.А., Чаженина С.Ю., Шафигуллина Г.Т. (2016) Вариолитовые бониниты бурибайского вулканического комплекса, Южный Урал: Химия минералов. “*Металлогения древних и современных океанов-2016*”. Мат-лы науч. конф. Миасс: ИМинУрО РАН, 35-38.
- Косарев А.М., Серавкин И.Б., Холоднов В.В. (2014) Геодинамические и петролого-геохимические аспекты зональности Магнитогорской колчеданосной мезогазоны на Южном Урале. *Литосфера*, (2), 3-25.
- Масленников В.В. (1991) Литологический контроль медно-колчеданных руд (на примере Сибайского и Октябрьского месторождений Урала). Свердловск: УрО РАН СССР, 139 с.
- Масленников В.В. (2006) Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМинУрО РАН, 384 с.
- Масленников В.В. (2012) Морфогенетические типы колчеданных залежей как отражение режимов вулканизма. *Литосфера*, (5), 96-113.
- Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А., Целуйко А.С. (2017а) Микропохимия марказит-пиритовой конкреции в иллит-гематитовых госсанитах медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Понтиды, Турция) по данным LA-ICP-MS. *Минералогия*, (3), 48-70.
- Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Мелекесцева И.Ю., Целуйко А.С., Архиреева Н.С. (2017б) Сульфидные конкреции колчеданных месторождений: условия нахождения, типохимизм и факторы формирования. “*Металлогения древних и современных океанов-2017*”. Мат-лы науч. конф. Миасс: ИМинУрО РАН, 43-47.
- Масленников В.В., Мелекесцева И.Ю., Масленникова С.П., Масленникова А.В., Третьяков Г.А., Аюпова Н.Р., Сафина Н.П., Филиппова В.Н., Удачин В.Г., Аминов П.Г., Целуйко А.С. (2016) Дифференциация токсичных элементов в условиях литогенеза и техногенеза колчеданных месторождений. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 368 с.
- Медноколчеданные месторождения Урала: Геологическое строение. (1988) (Под ред. В.А. Прокина, Ф.П. Буслаева, М.И. Исмагилова и др.). Свердловск: УрО РАН, 241 с.
- Пуркин А.В., Денисова Т.А. (1987) Геологические критерии прогнозирования и поисков на Урале скрытых стратиформных медноколчеданных месторождений, сформированных по продуктам субмаринного выветривания базальтов. Свердловск: Уралгеология, 190 с.
- Сафина Н.П., Масленников В.В. (2009) Рудокластиты колчеданных месторождений Яман-Касы и Сафьяновское (Урал). Миасс: УрО РАН, 260 с.
- Смирнов В.И. (1981) Корреляционные методы при парагенетическом анализе. М.: Недра, 174 с.
- Фербридж Р.У. (1971) Фазы диагенеза и аутигенное минералообразование. *Диагенез и катагенез осадочных образований*. М.: Мир, 27-71.
- Целуйко А.С. (2014) Минералогическая эволюция кластогенных руд Юбилейного месторождения (Южный Урал). “*Уральская минералогическая школа-2014*”. Мат-лы науч. конф. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 261-266.
- Япаскурт О.В. (1999) Предметаморфические изменения осадочных пород в стратифере. Процессы и факторы. М.: ГЕОС, 260 с.
- Ярославцева Н.С., Масленников В.В., Сафина Н.П., Лещев Н.В., Сорока Е.И. (2012) Углеродсодержащие алевропелиты Сафьяновского медно-цинково-

- колчеданного месторождения (Средний Урал). *Литосфера*, (2), 106-125.
- Butler I.B., Nesbitt R.W. (1999) Trace element distribution in the chalcopyrite wall of black smoker chimney: insights from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **3-4**, 335-345.
- Butler W.L., Rickard D. (1999) Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 2665-2672.
- Danyushevsky L., Robinson P., Gilbert S., Norman M., Large R., McGoldrick P., Shelley M. (2011) Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effect. *Geochim. Explor. Environ. Anal.*, **11**, 51-60.
- Genna D., Gaboury D. (2015) Deciphering the hydrothermal evolution of a VMS system by LA-ICP-MS using trace elements in pyrite: an example from the Bracemac-McLeod deposits, Abitibi, Canada, and implication for exploration. *Econ. Geol.*, **110**, 2087-2108.
- Hummel K. (1922) Die Entstehungesenreicher Gesteindurch Halmurose. *Geol. Rundschau*, **13**, 40-81.
- Johum K.P., Willbold M., Raczek I., Stoll B., Herwig K. (2005) Chemical characterisation of the USGS Reference Glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G using EPMA, ID-TIMS, ID-ICP-MS and LA-ICP-MS. *Geostand. Geoanalyt. Res.*, **29**, 285-302.
- Large R.R., Danyushevsky L., Hillit H., Maslennikov V., Meffere S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B., Foster J. (2009) Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Econ. Geol.*, **104**, 635-668.
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R. (2012) Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geol. Rev.*, **47**, 5-41.
- Wilson S.A., Ridley W.I., Koenig A.E. (2002) Development of sulphide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *J. Analyt. Atom. Spectrom.*, **17**, 406-409.
- Artem'ev D.A., Maslennikov V.V., Filippova K.A. (2017). Laser ablation inductively-coupled mass spectrometry in mineralogical-geochemical studies of the Institute of Mineralogy UB RAS. "Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2017". Materialy nauchnoi konferentsii [Metallogeny of ancient and modern oceans-2017. Proc. scientific conf.]. Miass, IMin UB RAS, 201-206. (In Russian)
- Ayupova N.R., Maslennikov V.V. (2005). *Gal'mirolitity Uzel'ginskogo kolchedanonosnogo polya (Yuzhnyi Ural)* [Halmyrolitites of the Uzelga massive sulfide bearing field, Southern Urals]. Miass, UrO RAN Publ., 199 p. (In Russian)
- Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Kotlyarov V.A. (2013) Bismuth sulfosalts in the oxide-ferruginous products of submarine oxidation of clastic ores in the Lahanos massive sulfide deposit (Turkey). *Zapiski RMO*, **142**(2), 83-93. (In Russian)
- Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P. (2014). Diagenetic sulfide mineralization in oxide-ferruginous rocks from massive sulfide deposits of the Urals. "Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2014". Materialy nauchnoi konferentsii [Metallogeny of ancient and modern oceans-2017. Proc. scientific conf.]. Miass, IMin UrO RAN, 103-110. (In Russian)
- Butler I.B., Nesbitt R.W. (1999) Trace element distribution in the chalcopyrite wall of black smoker chimney: insights from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **3-4**, 335-345.
- Danyushevsky L., Robinson P., Gilbert S., Norman M., Large R., McGoldrick P., Shelley M. (2011) Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effect. *Geochim. Explor. Environ. Anal.*, **11**, 51-60.
- Farbridge R.U. (1971) Phases of diagenesis and authigenic mineral formation. *Diagenез i katagenез osadochnykh obrazovaniy* [Diagenesis and anadiagenesis of sedimentary formations]. Moscow, Mir Publ., 27-71. (In Russian)
- Genna D., Gaboury D. (2015) Deciphering the hydrothermal evolution of a VMS system by LA-ICP-MS using trace elements in pyrite: an example from the Bracemac-McLeod deposits, Abitibi, Canada, and implication for exploration. *Econ. Geol.*, **110**, 2087-2108.
- Geologicheskii slovar'*. T. 1. [Geological dictionary. V. 1]. (1973) Moscow, Nedra Publ., 487 p. (In Russian)
- Hummel K. (1922) Die Entstehungesenreicher Gesteindurch Halmurose. *Geol. Rundschau*, **13**, 40-81.
- Japaskurt O.V. (1999). *Predmetamorficheskie izmeneniya osadochnykh porod v stratisfere. Protsessy i faktory* [Premetamorphic transformations of sedimentary rocks in stratosphere. Processes and factors]. Moscow, GEOS Publ., 260 p. (In Russian)
- Johum K.P., Willbold M., Raczek I., Stoll B., Herwig K. (2005) Chemical characterisation of the USGS Reference Glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G using EPMA, ID-TIMS, ID-ICP-MS and LA-ICP-MS. *Geostand. Geoanalyt. Res.*, **29**, 285-302.
- Kosarev A.M., Seravkin I.B., Holodnov V.V. (2014) Geodynamic, petrological and geochemical aspects of zoning Magnitogorsk pyrite Megazone in the Southern Urals. *Litosfera*, (2), 3-25. (In Russian)
- Kosarev A.M., Svetov S.A., Chazhengina S.Yu., Shafigullina G.T. Variolite boninites of the Buribay volcanic complex, South Urals: mineral chemistry. "Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2016". Materialy nauchnoi konferentsii [Metallogeny of ancient and modern oceans-2016. Proc. scientific conf.]. Miass, IMin UrO RAN Publ., 3-25. (In Russian)
- Large R.R., Danyushevsky L., Hillit H., Maslennikov V., Meffere S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B., Foster J. (2009) Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Econ. Geol.*, **104**, 635-668.

REFERENCES

- Maslennikov V.V. (1991) *Litologicheskii kontrol' medno-kolchedannykh rud (na primere Sibaiskogo i Oktyabr'skogo mestorozhdenii Urala)* [Lithological control of copper massive sulfide ores (after the example of Sibai and Oktyabrskoye deposits, Ural)]. Sverdlovsk, UrO AN SSSR Publ., 139 p. (In Russian)
- Maslennikov V.V. (2006) *Litogenez i kolchedanoobrazovanie* [Lithogenesis and massive sulfide deposits formation]. Miass, IMin UrO RAN Publ., 348 p. (In Russian)
- Maslennikov V.V. (2012) Morphogenetic types of massive sulfide deposits as a reflection of volcanic regimes. *Litosfera*, (5), 96-113. (In Russian)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Artem'yev D.A., Tseluyko A.S. (2017a) Microtopochemistry of marcasite-pyrite nodule in illit-hematite gossanites of Lahanos massive sulfide deposit (Pontides, Turkey) by LA-ICP-MS data. *Mineralogy*, (3), 48-70.
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R. (2012) Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geol. Rev.*, 47, 5-41.
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Melekestseva I.Yu., Tseluiko A.S., Arkhireeva N.S. (2017b) Sulfide nodules of massive sulfide deposits: occurrence, geochemistry, and factors of formation. "Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2017". Materialy nauchnoi konferentsii [Metallogeny of ancient and modern oceans-2017. Proc. scientific conf.]. Miass, IMin UrO RAN Publ., 43-47. (In Russian)
- Maslennikov V.V., Melekestseva I.Yu., Maslennikova S.P., Maslennikova A.V., Tret'yakov G.A., Ayupova N.R., Safina N.P., Filippova K.A., Udachin V.N., Aminov P.G., Tseluyko A.S. (2016) *Differentsiatsiya toksichnykh elementov v usloviyakh litogeneza i tekhnogeneza kolchedannykh mestorozhdenii* [Differentiation of toxic elements during lithogenesis and technogenesis of massive sulfide deposits]. Yekaterinburg, RIO UrO RAN Publ., 368 p. (In Russian)
- Mednokolchedannye mestorozhdeniya Urala: Geologicheskoe stroenie* [Massive sulfide deposits of the Urals: Geological structure]. (1988) (Eds V.A. Prokin, F.P. Buslaev, M.I. Ismagilov et al.) Sverdlovsk, UrO AN SSSR Publ., 241 p. (In Russian)
- Purkin A.V., Denisova T.A. (1987). *Geologicheskie kriterii prognozirovaniya i poiskov na Urale skrytykh stratiformnykh mednokolchedannykh mestorozhdenii, sformirovannykh po produktam submarinnogo vyvetrивaniya bazal'tov* [Geological criteria of forecasting and searching of the stratiform copper-massive sulfide deposits of the Urals, formed in the process of submarine weathering of basalts]. Sverdlovsk, Uralgeologiya Publ., 260 p. (In Russian)
- Safina N.P., Maslennikov V.V. (2008). *Rudoklastity kolchedannykh mestorozhdenii Jaman-Kasy i Saph'yanovskoe (Ural)* [Ore clastites of the Yaman-Kasy and Saphyanovka VMS deposits (Ural)]. Miass, UrO RAN Publ., 260 p. (In Russian)
- Smirnov V.I. (1981) *Korrelyatsionnye metody pri parageneticheskom analize* [Correlation methods in paragenetic analysis]. Moscow, Nedra Publ., 174 p. (In Russian)
- Tseluiko A.S. Mineralogical evolution of clastic ores of Yubileinoe massive sulfide deposit (the Southern Urals). "Ural'skaya mineralogicheskaya shkola-2014". Materialy nauchnoi konferentsii [Urals mineralogical school-2014. Proc. scientific conf.]. Ekaterinburg, IGG UrO RAN Publ., 261-266. (In Russian)
- Vikent'yev I.V., Saenko A.G., Karelina E.V., Ezhov A.I., Trubkin N.V. (2011) Mineralogical features of ore of copper-pyritic deposit Yubileinoe (the Southern Urals). *Vestnik RUDN, Ser. Inzhenernyye issledovaniya*, (1), 84-89. (In Russian)
- Vorob'ev V.V., Popov E.V., Saponov A.V., Antoshkin D.M., Popova L.P. (1973). *Otchet o detal'noi razvedke Yubileinogo mednokolchedannogo mestorozhdeniya na Yuzhnom Urale v 1969-1973 gg. T. 1.* [Report about detailed exploration of Yubileinoe VMS deposit in the Southern Urals in 1969-1973 years. V. 1]. Buribay, 352 p. (In Russian, unpublished)
- Wilson S.A., Ridley W.I., Koenig A.E. (2002) Development of sulphide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *J. Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 406-409.
- Yaroslavtseva N.S., Maslennikov V.V., Safina N.P., Leshchev N.V., Soroka E.I. (2012) Black shales of the Saf'yanovka massive sulfide deposit, Middle Urals. *Litosfera*, (2), 106-125. (In Russian)
- Zaykov V.V., Maslennikov V.V., Telenkov O.S., San'ko L.A. (1989). Ferruginous-siliceous sediments of Molodezhnoe massive sulfide deposit (South Ural). *Kremnisto-zhelezistye otlozheniya kolchedanonosnykh raionov* [Ferruginous-siliceous sediments of massive sulfide-bearing districts]. Sverdlovsk, UrO AN SSSR Publ., 109-127. (In Russian)
- Zlotnik-Khotkevich A.G. (1989) Ferruginous and siliceous-ferruginous sediments of the massive sulfide deposits. *Kremnisto-zhelezistye otlozheniya kolchedanonosnykh raionov* [Ferruginous-siliceous sediments of massive sulfide-bearing districts]. Sverdlovsk, UrO AN SSSR Publ., 45-52. (In Russian)