

УДК 553.435 (470.5)

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОНКРЕЦИЙ ПИРИТА ИЗ СУЛЬФИДНЫХ ТУРБИДИТОВ ТАЛГАНСКОГО МЕДНО-ЦИНКОВО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2019 г. Н. Р. Аюпова^{1,2, *}, В. В. Масленников^{1,2}, Д. А. Артемьев^{1,2}, И. А. Блинов¹

¹ Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН
Россия, 456317 Миасс, территория Ильменского заповедника

² Южно-Уральский государственный университет
Россия, 454080 Челябинск, проспект Ленина, 76

*E-mail: ayupova@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 19.06.2018 г.

В тонкослоистых сульфидных рудах, локализованных на флангах Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал), установлены конкреции пирита, которые состоят из (1) внутреннего ядра, сложенного микрозернистым пиритом с включениями нерудных минералов и аутигенных сульфидов, (2) промежуточной зоны, представленной ангедральными и субгедральными метакристаллами пирита, (3) наружной зоны, образованной параллельно-шестоватыми субгедральными кристаллами пирита и (4) нерудной каемки диоктаэдрического хлорита, нарастающего на кристаллы пирита наружной зоны. Для каждой зоны характерна своя ассоциация элементов-примесей, что установлено с помощью ЛА-ИСП-МС микрокартирования. Содержание элементов-примесей в пирите заметно (на 1–3 порядка величины) уменьшается в ряду: микрозернистый пирит ядра → ан- и субгедральные кристаллы пирита промежуточной зоны → субгедральные кристаллы пирита наружной зоны (средние значения, г/т: Zn от 13106 до 9, Pb от 24100 до 1783, As от 1323 до 134, Co от 1027 до 1.81, Ni от 456 до 4, Ag от 390 до 38, Au от 0.1 до 0.01, Te от 55 до 0.6, Bi от 9.8 до 0.6). Отмечается обогащение субгедральных кристаллов пирита наружной зоны Cu (до 8367 г/т), Sb (до 1627 г/т) и Mn (734 г/т) по сравнению с микрозернистым пиритом ядер конкреций. Аномально высокие содержания элементов-примесей связаны с присутствием в пирите аутигенных включений халькопирита, сфалерита, блеклых руд, минералов золота и серебра. Нерудные компоненты конкреций представлены кварцем, кальцитом, хлоритом, иллитом и минералами РЗЭ. Источником рудного вещества для роста конкреций служили рудокласты дистальных сульфидных турбидитов с примесью гиакокластического материала, преобразование которых происходило в диа- и катагенетических процессах.

Ключевые слова: конкреции пирита, элементы-примеси, ЛА-ИСП-МС микрокартирование, колчеданное, Урал.

DOI: 10.31857/S0024-497X20196518-539

В последние годы при изучении рудных месторождений уделяется особое внимание сульфидным конкрециям, как одной из индикаторных характеристик диагенетического преобразования осадочных и вулканогенно-осадочных толщ [Large et al., 2007, 2014; Thomas et al., 2011; Rickard, 2012; Marin-Carbonne et al., 2014; Genna, Gaboury, 2015]. Важным направлением в исследовании таких конкреций является изучение микроэлементного состава пирита методом ЛА-ИСП-МС, обеспечивающим высокое разрешение при низких пределах обнаружения элементов с возможностью их количественной оценки и картированием распределения широкого спектра химических элементов. Концентрации

микроэлементов в пиритовых конкрециях используются для восстановления условий осадкообразования и эволюции рудных систем [Large et al., 2009, 2011; Gregory et al., 2015], выяснения потенциальных источников металлов и механизмов перераспределения вещества [Meffre et al., 2008; Thomas et al., 2011; Genna, Gaboury, 2015], установления связи состава конкреций с определенными рудными фациями [Масленников и др., 2017а]. Согласно современным представлениям, конкреции могут формироваться в результате диффузионной концентрации рассеянных компонентов, переотложения вещества, процессов метасоматоза, обрастания ранних форм пирита [Диагенез и катагенез ..., 1971; Лог-

виненко, Орлова, 1987; Large et al., 2009, 2011; Thomas et al., 2011; Gregory et al., 2015; Genna, Gaboury, 2015].

На колчеданных месторождениях Урала конкреции пирита описаны в сульфидно-серпентинитовых песчаниках [Мелекесцева, 2007; Масленников и др., 2017б], углеродистых алевропелитах [Сафина и др., 2017] и в околорудных оксидно-железистых отложениях [Аюпова и др., 2014]. Однако процессы перераспределения веществ при их образовании, а также особенности эволюции в процессах формирования гетерогенных сульфидных отложений на колчеданных месторождениях Урала не рассматривались.

В статье приведены результаты изучения конкреций пирита из сульфидных турбидитов Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения на Южном Урале, в рудах которого сульфидные компоненты сцементированы кварц-кальцит-хлоритовым минеральным веществом. Цель исследований — выяснение вклада гидротермальных, гальмиролитических и постседиментационных процессов в формиро-

вание структурно-вещественных характеристик слоистых сульфидных руд колчеданных месторождений.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ТАЛГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Талганское медно-цинково-колчеданное месторождение расположено в Верхнеуральском рудном районе Магнитогорской металлогенической зоны Южного Урала (рис. 1а). Рудная залежь линзообразной формы локализована в вулканокластических породах дацит-риолитового состава карамалыташского комплекса живетского возраста (D_{2gvr_3}), преобразованных в хлорит-серицит-кварцевые метасоматиты [Прокин и др., 1988; Масленников, 1999; Амплиева и др., 2008] (см. рис. 1б).

Талганское месторождение относится к слабометаморфизованным колчеданным месторождениям, рудные тела которого по результатам рудно-фациального картирования реконструируются как рудокластическая линза с реликтами гидротермальной постройки [Масленников, 2006] (рис. 2а). В кровле и на флан-

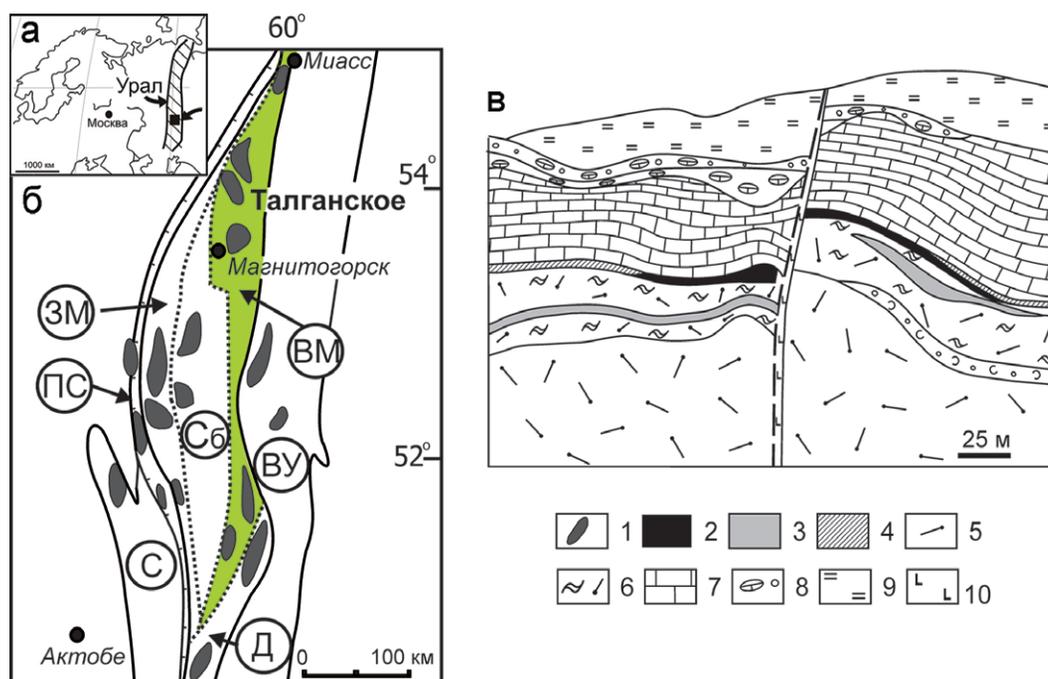


Рис. 1. Талганское медно-цинково-колчеданное месторождение.

а — географическое расположение района исследований; б — позиция месторождения на схеме размещения колчеданосных районов в металлогенических зонах Южного Урала [Зайков, 2006]; в — геологический разрез [Медноколчеданные ..., 1988]: 1 — колчеданосные районы, 2 — колчеданное рудное тело, 3 — гематит-кварцевые джаспериты, 4 — переслаивание слоистых сульфидных руд, госсанитов и гиалокластитов; 5 — кварцевые риолиты; 6 — игнимбритоподобные риодациты, 7 — известняки, 8 — обломочные известняки, 9 — кремнистые пелитолиты, 10 — дайка диабазов. Металлогенические зоны: С — Сакмарская, ПС — Присакмарская, ЗМ — Западно-Магнитогорская, ВМ — Восточно-Магнитогорская, Сб — Сибайская, Д — Домбаровская, ВУ — Восточно-Уральская.

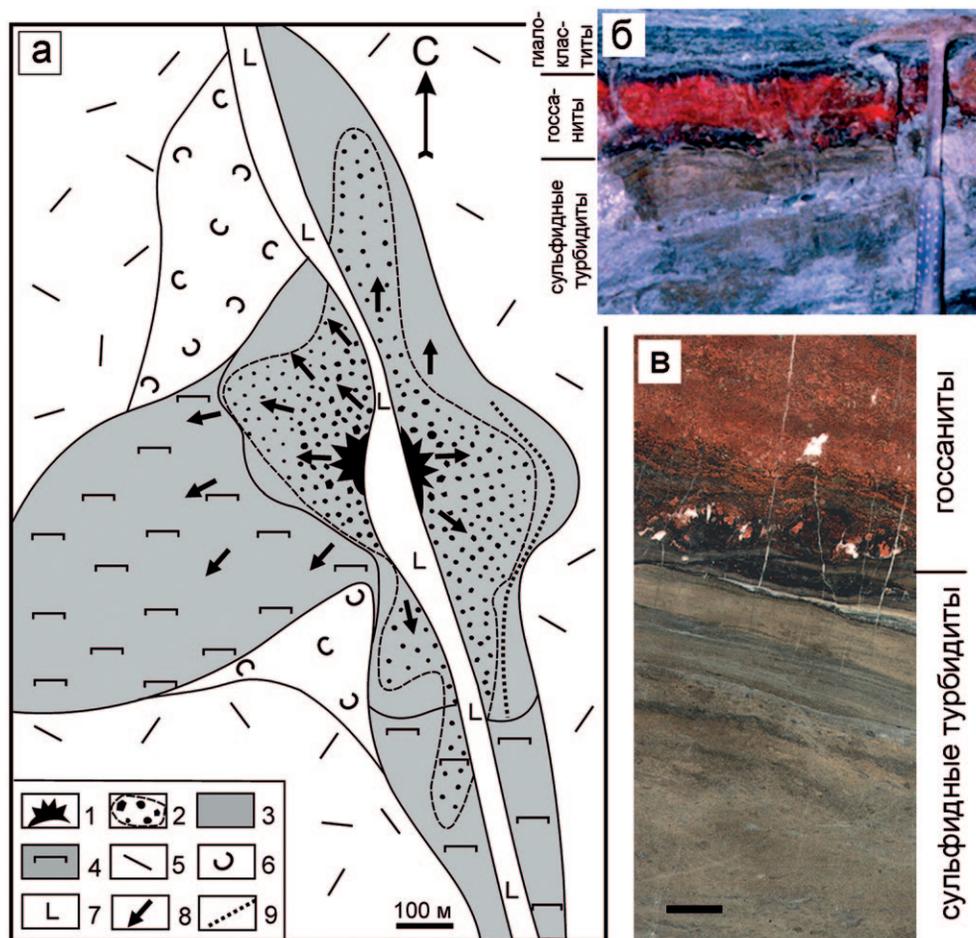


Рис. 2. Рудокластическая линза с реликтами сульфидной гидротермальной постройки Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения.

а — реконструкция сульфидного холма [Масленников, 2006]: 1 — местоположение сульфидного холма, 2 — кластогенные руды, 3 — переслаивание сульфидных турбидитов и госсанитов, 4 — переслаивание госсанитов, сульфидных турбидитов и гиалокластитов, 5 — риодациты, 6 — гиалокластиты, 7 — дайка диабазов, 8 — направление сноса рудокластического материала, 9 — местоположение изученных конкреционных слоев; б — горизонты сульфидных турбидитов, госсанитов и гиалокластитов на восточном фланге рудного тела, штольня Талганского месторождения; в — полированный образец сульфидных турбидитов.

гах рудной залежи развиты обломочные и слоистые сульфидные руды, перекрытые продуктами субмаринного окисления колчеданных руд — госсанитами [Масленников, 1999; Аюпова, Масленников, 2005; Maslennikov et al., 2012]. В обломочных рудах встречаются фрагменты трубок черных курильщиков и оруденелых червей [Масленников, 2006]. На удалении от сульфидного холма наблюдается переслаивание сульфидных турбидитов с прослоями гиалокластитов и госсанитов (см. рис. 2б), содержащих гематитизированную фауну хорошей сохранности [Ауирова et al., 2017]. Многочисленные конкреции пирита установлены в сульфидных турбидитах восточной и юго-восточной зон выклинивания рудной залежи, где

каждый из сульфидных слоев перекрывается нерудным слоем кварц-карбонат-хлоритового состава, мощностью от первых миллиметров до первых сантиметров (см. рис. 2в).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Полевые работы на месторождении, включавшие изучение особенностей геологического строения и отбор образцов, проводились в 2012–2017 гг. Из образцов руд были изготовлены полированные пластины и аншлифы, которые изучались на микроскопе Olympus BX51 в Институте минералогии УрО РАН (г. Миасс). Состав минералов исследовался с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan

Vega 3 sbu, с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act (ИМин УрО РАН, аналитик И.А. Блинов). Количественный анализ проводился с использованием эталонов MINM-25-53 фирм “ASTIMEX Scientific Limited” (стандарт № 01-044) и “Microanalysis Consultants Ltd.” (стандарт № 1362).

Геохимическое микрокартирование пирита выполнено методом ЛА-ИСП-МС на масс-спектрометре Agilent 7700х, оборудованном приставкой для лазерной абляции New Wave Research UP-213 (ИМин УрО РАН, аналитик Д.А. Артемьев). Микрокарты распределения элементов-примесей получены путем последовательного линейного прожигания поверхности препарата лазерным пучком диаметром 12–15 мкм со скоростью 10–12 мкм/с, энергией 3–4 Дж/см² и частотой 7 Гц. Для градуировки и расчета использовались международные стандарты: прессованный 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. Микрокарты распределения элементов-примесей построены в программе Iolite, путем преобразования ин-

тенсивности сигнала элемента, полученного на детекторе масс-спектрометра в течение секунды (count per second — CPS) при последовательном прожиге исследуемой конкреции по линиям. Внутренний стандарт и пересчеты содержаний в г/т не использовались, вследствие завышения концентраций большинства элементов в нерудной матрице при стандартном расчете [Laser Ablation ..., 2008]. Для микрокартирования были выбраны две конкреции шарообразной формы с отчетливо выраженной зональностью роста, диаметром 120 мкм и 200 мкм.

Величины содержаний элементов-примесей в пирите получены методом ЛА-ИСП-МС в Тасманийском университете (г. Хобарт, Австралия) на лазерной приставке New Wave Research UP-213, соединенной с масс-спектрометром Agilent 7700х. Диаметр лазерного пучка составлял 30–60 мкм, частота — 5 Гц, энергия на поверхности образца 4–5 Дж/см². Для калибровки использовались стандарты NIST SRM-612, USGS GSD-1g, STDGL-2b2 и др. Подробно методика ЛА-ИСП-МС описана в работе [Danyushevsky et al., 2011].

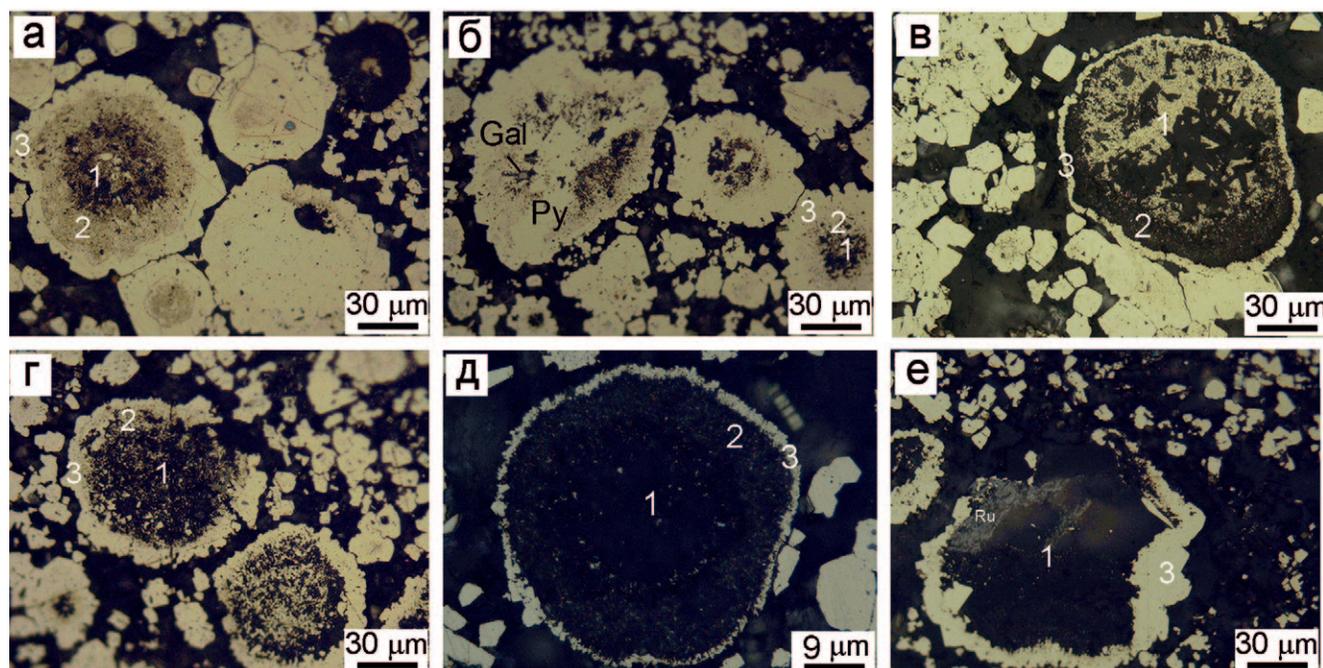


Рис. 3. Зональные конкреции пирита (микрофотографии в отраженном свете).

а, б — микрозернистый пирит ядра конкреции, содержащий включения нерудных минералов (1), замещение микрозернистого пирита ядра конкреции ангедральным и субгедральным пиритом промежуточной зоны (2) и субгедральные кристаллы пирита наружной зоны (3); в, г — частичное замещение пирита хлоритом и иллитом в ядре и в промежуточной зоне конкреций; д — реликтовая зональность конкреции, замещенной нерудным минеральным веществом, с сохранившейся тонкой наружной каймой; е — рутил в кварц-хлорит-кальцитовый основной массе ядра конкреции и субгедральные кристаллы пирита в неоднородной деформированной наружной зоне. Py — пирит, Gal — галенит, Ru — рутил.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

*Морфология и внутреннее строение
пиритовых конкреций*

Многочисленные конкреции, зональные и зернистые агрегаты пирита, а также псевдоморфозы пирита по кристаллам пирротина сосредоточены в рудных слоях сульфидных турбидитов. Частота встречаемости конкреций в слоях различна. По форме конкреции шаровидные, редко угловатые, с трещинами синерезиса, диаметр варьирует от 30 до 200 мкм. Зональное строение конкреций обусловлено присутствием в них 1) четко выраженного ядра, обычно состоящего из микрозернистого пирита с многочисленными включениями нерудного материала и аутигенных сульфидов (“пойкилитовый” пирит [Масленников и др., 2017a]); 2) промежуточной

зоны, выраженной переходом микрозернистого “пойкилитового” пирита в плотные однородные ангедральные и субгедральные метакристаллы, 3) наружной зоны, мощностью до 20 мкм, образованной более крупными параллельно-шестоватыми субгедральными агрегатами и 4) тонкой нерудной каемки (5–15 мкм), представленной диоктаэдрическим Al-хлоритом, нарастающим на субгедральные кристаллы пирита наружного слоя. В некоторых случаях наблюдается полное замещение микрозернистого пирита, слагающего ядро конкреции, плотными однородными кристаллическими агрегатами, это происходит с вытеснением нерудного вещества и приводит к слиянию ядра с субгедральными кристаллами пирита наружной зоны; в других случаях пирит ядра и промежуточной зоны замещается нерудным материалом (рис. 3).

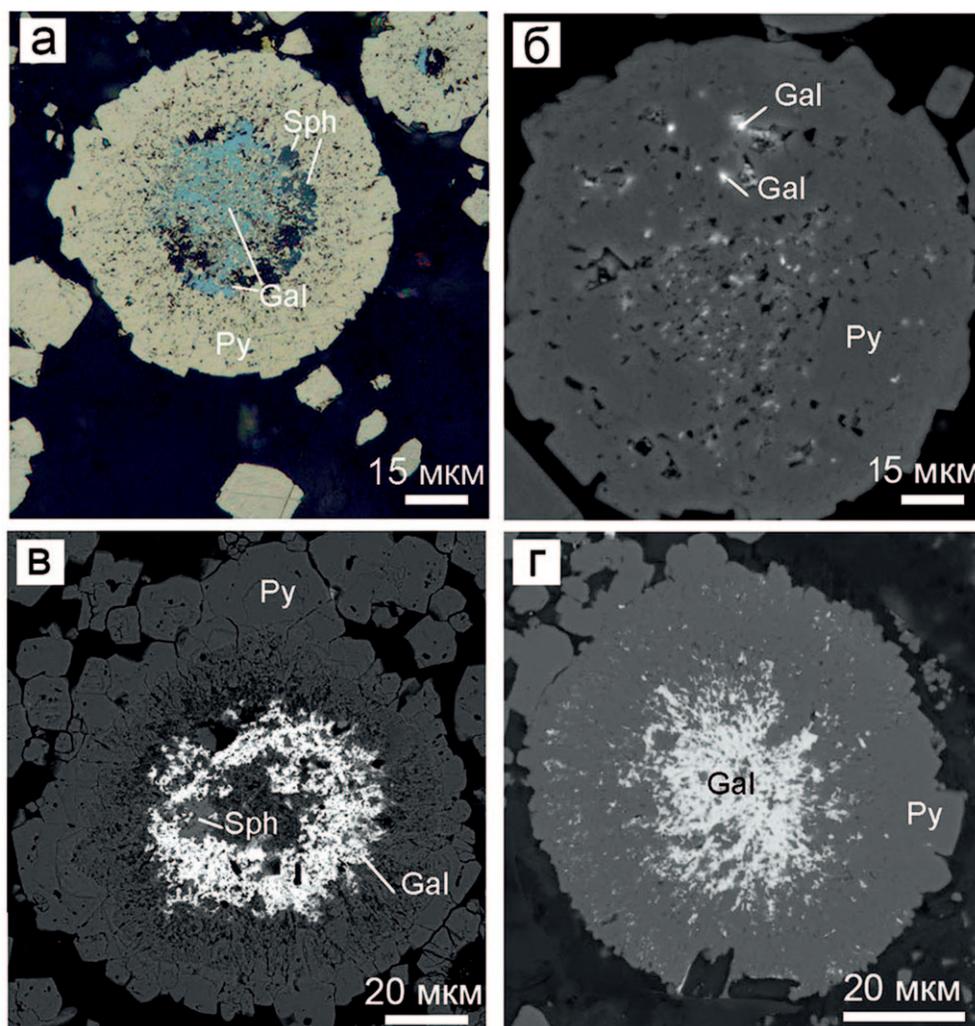


Рис. 4. Галенит в пиритовых конкрециях (микрофотографии в отраженном свете (а) и в СЭМ (б–г)). а — галенит в ассоциации со сфалеритом в ядре, б — включения галенита в пирите ядра и промежуточной зоны, в — локализация галенита в ассоциации со сфалеритом в ядре, г — сплошные агрегаты галенита в ядре и его включения в промежуточной зоне. Py — пирит, Gal — галенит, Sph — сфалерит.

Минеральный состав пиритовых конкреций

В микрозернистом пирите, слагающем ядра конкреций, выявлены включения галенита, сфалерита, халькопирита и барита (рис. 4а). Особенностью конкреций Талганского месторождения является присутствие в них галенита, который встречается в виде многочисленных включений размером от 0.5–1 до 3–5 мкм в ядре и в промежуточной зоне (см. рис. 4б); слагает ядра в ассоциации с другими сульфидами (см. рис. 4в); образует сплошные агрегаты в ядре и включе-

ния в промежуточной зоне (см. рис. 4г). В субгидральном пирите наружной зоны конкреций галенит не обнаружен.

Нерудная составляющая ядер по минеральному составу близка кремнисто-карбонатно-глинистой массе, цементирующей пиритовые слойки и состоит из кварца, кальцита, хлорита и иллита. Хлорит обособляется внутри этой массы в виде многочисленных включений, в которых представлен триоктаэдрической железо-магнезиальной разновидностью (табл. 1,

Таблица 1. Химический состав хлорита и иллита (масс. %)

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	32.27	26.47	26.12	28.45	35.77	35.73	34.99	49.43
Al ₂ O ₃	21.82	23.23	23.12	22.73	32.38	36.81	33.46	32.66
FeO	13.46	15.67	18.75	16.35	5.19	3.76	3.88	2.80
MgO	17.43	18.86	15.73	19.54	12.85	15.01	12.75	3.03
MnO	0.85	1.13	1.64	0.93	—	—	—	—
CaO	0.35	0.58	—	—	0.47	0.15	—	1.03
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	0.19	0.69
ZnO	0.46	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	6.10
BaO	—	—	—	—	—	—	—	0.94
SrO	—	—	—	—	—	—	—	0.09
Сумма	86.65	85.95	85.68	88.00	86.67	91.45	85.08	96.77
Формульные коэффициенты								
Si	3.71	3.21	3.27	3.36	3.80	3.62	3.76	3.61
Al	2.17	2.44	2.50	2.33	2.97	3.22	3.11	2.06
Al ^{IV}	0.29	0.79	0.73	0.64	0.20	0.38	0.24	0.39
Al ^{VI}	1.88	1.65	1.77	1.69	2.77	2.84	2.88	1.67
Fe ²⁺	0.95	1.17	1.44	1.19	0.34	0.23	0.26	0.13
Mg	2.19	2.50	2.15	2.53	1.49	1.66	1.50	0.24
Ca	0.06	0.11	—	—	0.08	0.02	—	—
Mn	0.06	0.09	0.13	0.07	—	—	—	0.06
Zn	0.03	—	—	—	—	—	—	—
Na	—	—	—	—	—	—	0.03	—
K	—	—	—	—	—	—	—	0.41
Ba	—	—	—	—	—	—	—	0.04
Sr	—	—	—	—	—	—	—	0.01
H ₂ O*	14.20	13.46	13.06	13.81	15.38	16.13	15.18	5.59
sum ^{VI}	5.17	5.51	5.48	5.47	—	4.76	4.66	—

Примечание. 1–7 — хлориты: 1–4 — триоктаэдрические, 5–7 — диоктаэдрические; 8 — иллит. Расчет формулы хлорита на 28 зарядов, *H₂O рассчитано по стехиометрии — 8(OH). Расчет формулы иллита с небольшим избытком теоретической воды на 22 заряда, *H₂O рассчитано по стехиометрии — 2(OH).

анализы 1–4). В составе хлорита присутствует значительная примесь MnO (0.85–1.64 масс. %) (см. табл. 1). В конкрециях установлены микровключения слоистого силиката (см. табл. 1, анализ 8), кристаллохимическая формула которого соответствует усредненной формуле иллита из глинисто-карбонатных пород, приведенной в работе [Дриц, Коссовская, 1991]. Кальцит присутствует в конкрециях в виде включений и образует цемент в рудных слоях. В кальците установлены следующие примеси (масс. %): MnO — 1.16–6.73, FeO — 0.57–1.17, ZnO — до 0.23 и MgO — до 0.86.

В пиритовых конкрециях присутствуют нетипичные для руд колчеданных месторождений Урала минералы редкоземельных элементов (ксенотим, галгенбергит, бастнезит, синхизит и паризит) и шеелит (масс. %: WO₃ — 78.48–79.08, CaO — 19.75–19.87, Mo — до 1.41,

PbO — до 0.48). Эти минералы обнаружены и в кристаллах пирита, и в основной нерудной матрице сульфидных слоев.

Крупные (до 20 мкм) изометричные включения ксенотима-(Y) обычно приурочены к промежуточной зоне конкреций (рис. 5а), мелкие (2–5 мкм) зерна находятся в сростании с карбонатами/фторкарбонатами РЗЭ и локализованы в нерудной массе ядер конкреций (см. рис. 5б). Содержание Y₂O₃ в ксенотиме составляет 42.73–43.78 масс. %, также присутствуют (масс. %): Er₂O₃ — 4.22–5.18, Yb₂O₃ — 4.67–6.74, HoO — 1.33–1.48, Gd₂O₃ — до 1.92, Dy₂O₃ — 4.66, Pr₂O₃ — до 5.10, Ce₂O₃ — до 3.08, CaO — до 0.28 и FeO — до 2.98 (табл. 2, ан. 1–2).

Наиболее крупные сростки кристаллов карбонатов/фтор-карбонатов РЗЭ локализируются в ядрах некоторых конкреций (см. рис. 5б), а также в промежуточной и наружной зонах

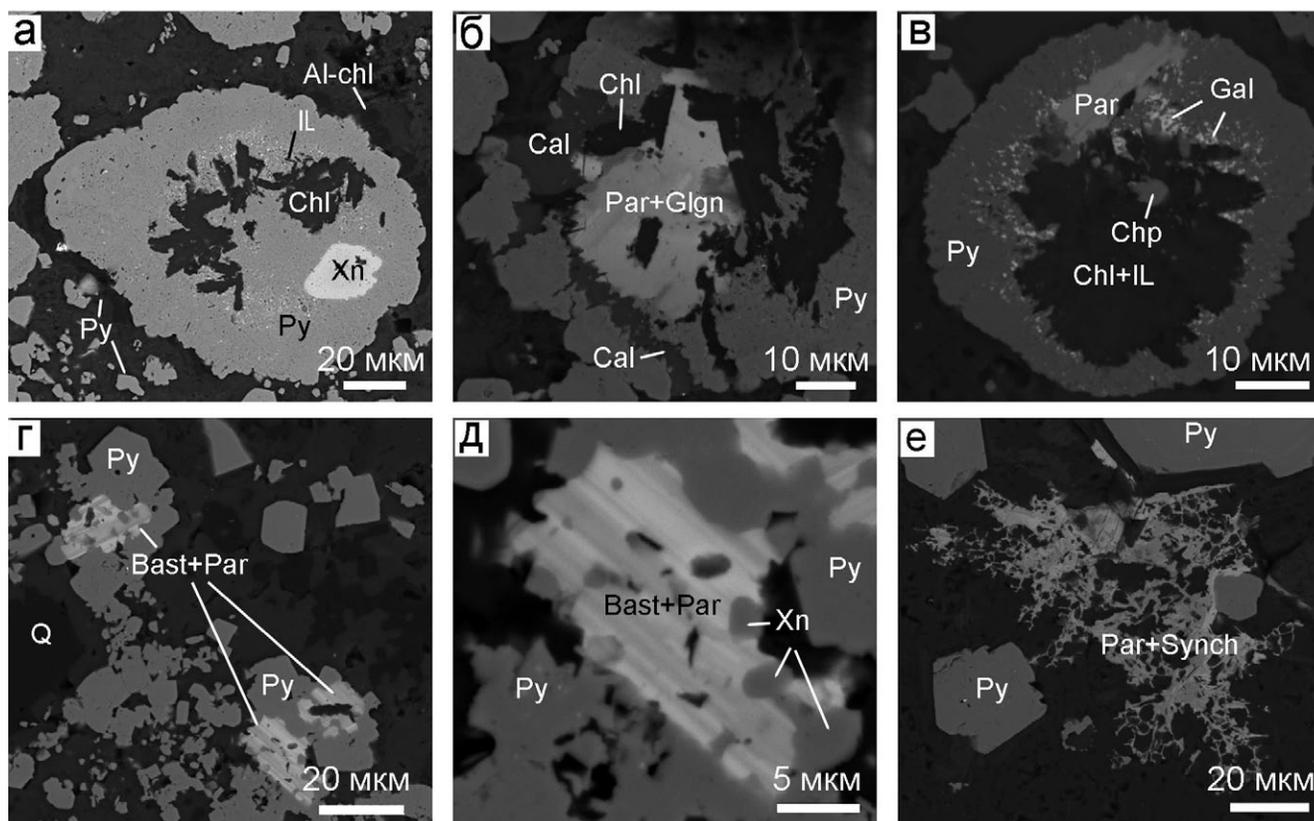


Рис. 5. Минералы РЗЭ в пиритовых конкрециях и в основной массе сульфидных слоев (микрофотографии в СЭМ).

а — ксенотим (Xn) и многочисленные микровключения галенита (белые точки), в ядре — чешуйки хлорита (Chl) и иллита (Il), тонкая наружная кайма сложена Al-хлоритом (Al-chl); б — параллельные сростки паризита (Par) и галгенбергита (Gln) в ассоциации с хлоритом (Chl) в ядре конкреции, трещины заполнены кальцитом (Cal); в — паризит (Par) пересекает промежуточную и наружную зоны конкреции, в ядре — иллит-хлоритовые (Chl+Il) агрегаты, содержащие халькопирит (Chp), в промежуточной зоне многочисленные микровключения галенита (Gal); г, д — параллельные сростки бастнезита (Bast) и паризита (Par), содержащие ксенотим (Xn), в ассоциации с кристаллами пирита в основной массе (д — увеличенный фрагмент); е — узловатые выделения паризита (Par) и синхизита (Synch) в основной массе.

Таблица 2. Химический состав минералов РЗЭ, масс. %

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ce ₂ O ₃	—		24.97	25.75	22.37	24.43	23.64	26.05	26.56	16.40
La ₂ O ₃	—	—	15.51	15.58	12.27	13.78	13.22	15.86	15.33	8.69
Nd ₂ O ₃	—	—	14.47	14.03	14.75	14.74	14.57	13.71	13.02	11.61
Pr ₂ O ₃	—	—	3.24	2.81	2.54	2.25	2.56	2.88	2.68	2.03
Sm ₂ O ₃	—	—	2.69	2.74	3.87	3.49	3.26	2.41	1.94	3.50
Gd ₂ O ₃	1.92	3.08	2.53	2.11	3.20	2.95	2.37	1.75	2.09	3.37
Dy ₂ O ₃	4.66	5.10	0.91	—	—	—	0.87	0.68	0.53	0.76
Eu ₂ O ₃	—	—	—	—	2.13	1.55	—	—	—	—
Er ₂ O ₃	4.22	5.18	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb ₂ O ₃	4.67	6.74	—	—	—	—	—	—	—	—
HoO	1.33	1.48	—	—	—	—	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	42.73	43.78	—	0.90	1.64	1.43	1.49	2.56	2.01	4.06
P ₂ O ₅	31.70	34.11	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	0.28	—	3.06	2.22	9.49	8.20	8.64	2.32	2.25	17.76
FeO	2.98	—	1.33	2.84	1.28	1.16	0.68	3.96	1.87	0.66
F	—	—	—	—	4.36	4.58	4.59	5.01	4.93	2.93
Сумма	100.0	99.47	68.71	68.98	77.90	78.56	75.89	77.19	77.37	71.77
Формульные коэффициенты										
La			0.62	0.61	0.40	0.46	0.45	0.19	0.20	0.17
Nd			0.56	0.54	0.46	0.47	0.48	0.16	0.17	0.22
Pr	—	0.06	0.13	0.11	0.08	0.07	0.09	0.03	0.04	0.04
Sm			0.1	0.1	0.12	0.11	0.10	0.03	0.02	0.06
Gd	0.02	—	0.09	0.07	0.09	0.09	0.07	0.02	0.03	0.06
Dy	0.05	—	0.03	—	—	0	—	0.01	0.01	—
Eu	—	—	—	—	0.06	0.05	—	—	—	—
Er	0.05	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb	0.05	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
Ho	0.05	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
Y	0.81	0.80	—	—	—	—	—	—	—	—
P	0.96	0.99	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca	0.01	—	0.36	0.25	0.89	0.79	0.86	0.08	0.09	0.99
Fe	0.05	—	0.12	0.25	0.09	0.09	0.05	0.11	0.06	0.03
F	—	—	—	—	1.21	1.30	1.34	0.53	0.56	0.48
CO ₂	—	—	4	4	3	3	2	1	1	2
H ₂ O	—	—	1	1	0.79	0.7	0.66	0.47	0.44	0.52

Примечание. 1, 2 – ксенотим, 3, 4 – галгенбергит, 5–7 – паризит, 8, 9 – бастнезит, 10 – синхизит. Анализы выполнены на СЭМ Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act.

(см. рис. 5в). Многочисленные кристаллы этих минералов, ассоциирующие с пиритовыми агрегатами, обнаружены в нерудной матрице (см. рис. 5г, 5д). В редких случаях выявлены сложные узловатые образования с неровными очертаниями (см. рис. 5е). В составе изученных минералов отмечаются широкие вариации содержаний СаО и РЗЭ (масс. %): СаО — 2.22–17.76; Ce_2O_3 — 16.40–26.56; La_2O_3 — 8.69–15.86; Nd_2O_3 — 11.61–14.75, Pr_2O_3 — 2.03–3.24, Sm_2O_3 — 1.94–3.87, Gd_2O_3 — 1.75–3.37, Dy_2O_3 — до 0.91, Y_2O_3 — до 4.06, Eu_2O_3 — до 2.13, FeO — 0.66–3.96, F — до 5.01 (см. табл. 2, анализы 3–10). Пересчет результатов анализа на кристаллохимические формулы показывает близкое соответствие бастнезиту, паризиту, синхизиту и галгенбергиту.

Рост пиритовых конкреций завершается образованием нерудной каемки из диоктаэдрического Al-хлорита, нарастающего на субгедральные кристаллы пирита наружной зоны. Химический состав Al-хлорита варьирует (масс. %): Al_2O_3 — 32.38–36.81, MgO — 12.75–15.01, FeO+ Fe_2O_3 — 3.76–5.19 (см. табл. 1, анализы 5–7).

Картирование распределения элементов-примесей в конкрециях

Результаты микрокартирования показывают, что в микрозернистом “пойкилитовом” пирите ядер конкреций, по сравнению с субгедральным пиритом наружного слоя, концентрации большинства рудных элементов-примесей заметно повышены (рис. 6). В обогащенных нерудным веществом участках конкреций наблюдаются высокие содержания элементов, характерных для хлорита, иллита, кварца и рутила (рис. 7).

Fe, S, As, Hg, Tl. Содержания Fe в конкрециях (см. рис. 6а) наиболее высоки. Для субгедрального пирита наружной зоны конкреций характерно равномерное распределение Fe, в отличие от микрозернистого пирита ядер, который содержит включения нерудных минералов (см. рис. 6б). Участки аномально высоких содержаний Fe в нерудной массе, находящейся вблизи конкреций, связаны с присутствием в ней скоплений субгедрального пирита. Сходное с Fe распределение показывают S и As, минимальные содержания обоих элементов установлены в микровключениях нерудного вещества (см. рис. 6в, 6г). Распределение Hg и Tl является близким As, однако участки с повышенными концентрациями

этих элементов часто чередуются с участками минимальных содержаний (см. рис. 6д, 6е).

Co, Ni. Для Co и Ni характерно относительно равномерное распределение в пределах конкреций, за исключением заметного снижения концентраций во внешней кайме наружной зоны (см. рис. 6ж, 6з). Редкие всплески аномально высоких содержаний в нерудной основной массе приурочены к пиритовым агрегатам.

Cu, Ag. Распределение Cu и Ag в конкрециях равномерное: как в ядрах, так и в наружных зонах (см. рис. 6и, 6к). По сравнению с распределением Fe, отмечается некоторое снижение содержаний Cu и Ag в наружных зонах конкреций, а также в агрегатах пиритовых кристаллов в нерудной основной массе вблизи пиритовых конкреций.

Pb, Bi, Te. Максимальные содержания Pb приурочены к центральным зонам конкреций (см. рис. 6л) и коррелируются с контурами агрегатов микрозернистого “пойкилитового” пирита, в котором связаны с многочисленными микровключениями галенита. В промежуточных зонах конкреций наблюдается локальное обогащение Pb, а в наружных — содержания минимальные. Крайне низкие значения Pb установлены в нерудной основной массе, а участки повышенной концентрации приурочены к пиритовым агрегатам. Аналогичная картина распределения характерна для Bi и Te (см. рис. 6м, 6н).

Zn, Cd, In. Распределение этих элементов в микрозернистом пирите ядер равномерное, однако суммарная площадь участков, в которых они установлены, заметно меньше, чем у Pb с элементами-спутниками (см. рис. 6о, 6п, 6р). Это обусловлено более широким распространением в пиритовых конкрециях галенита по сравнению со сфалеритом. В кристаллическом пирите наружной зоны конкреций установлены низкие содержания Zn, Cd и In, которые вполне сопоставимы с локальными скоплениями этих элементов в основной нерудной массе.

Sb. Высокое содержание Sb является индикаторным признаком субгедрального пирита, слагающего наружную зону конкреций (см. рис. 6с). Такие же высокие содержания Sb были установлены в кристаллах пирита, присутствующего в нерудной основной массе. Наблюдается уменьшение содержания Sb в промежуточной зоне, а минимальные концентрации установлены в ядрах конкреций. В нерудной

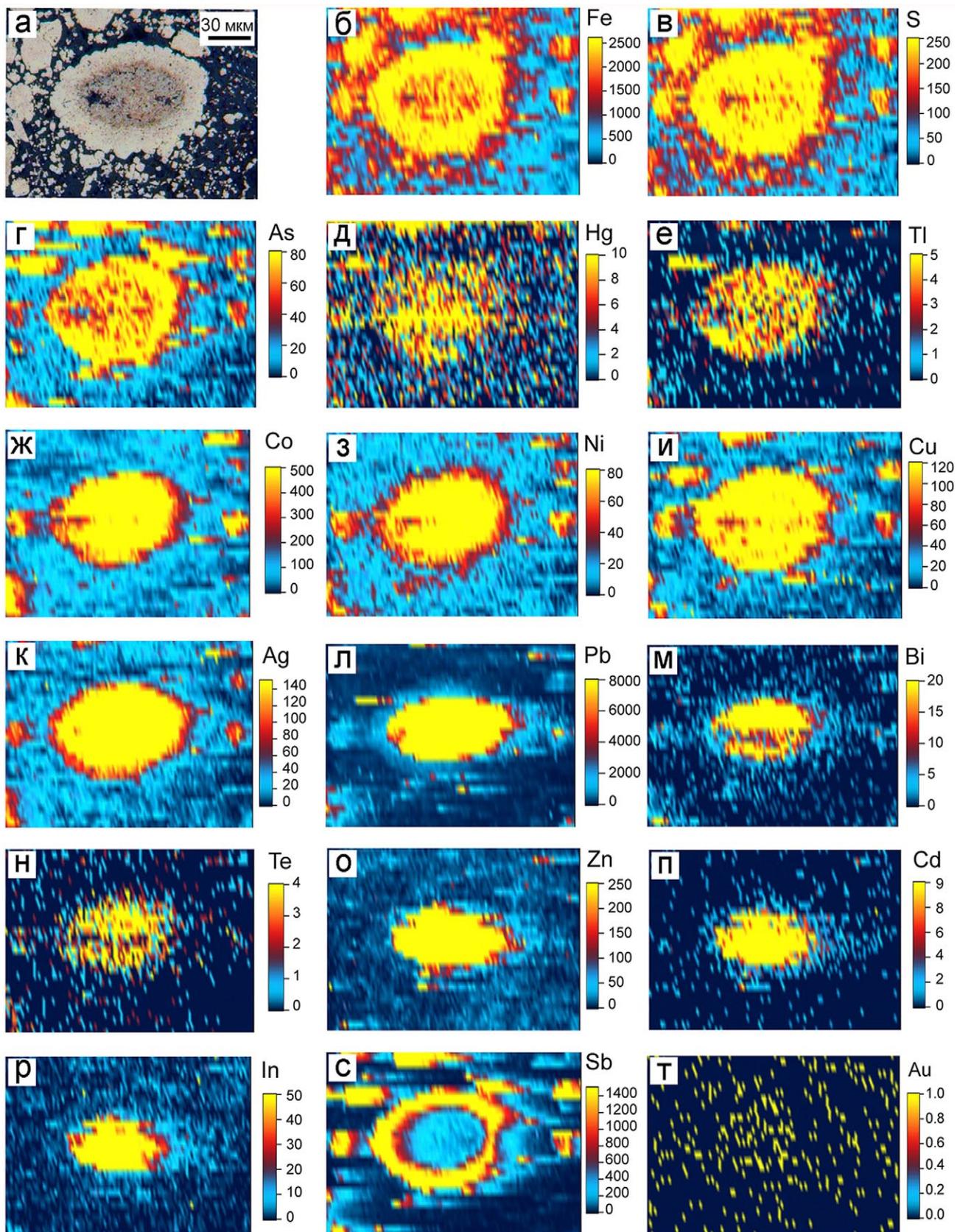


Рис. 6. Распределение рудных элементов-примесей в пиритовой конкреции и в кварц-карбонат-хлоритовой основной массе. Цветная шкала показывает интенсивность сигнала элемента на детекторе масс-спектрометра в секунду (CPS).

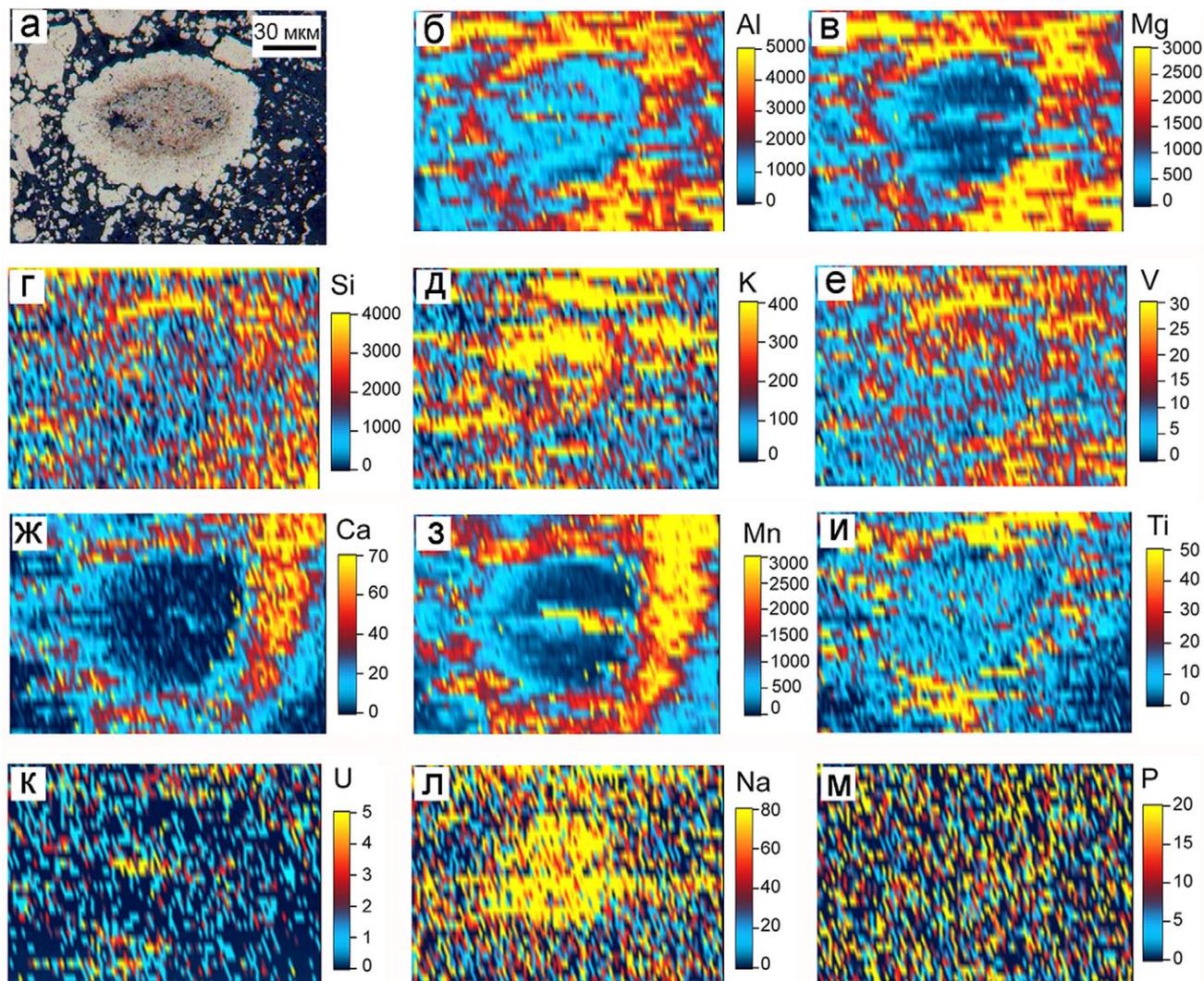


Рис. 7. Распределение элементов-примесей нерудной ассоциации в пиритовой конкреции и в основной массе. Цветная шкала показывает интенсивность сигнала элемента на детекторе масс-спектрометра в секунду (CPS).

основной массе аномально высокие концентрации Sb совпадают с локализацией повышенных содержаний Cu.

Au, Se. Микрокарты распределения Au (см. рис. 6т) и Se не показывают четкой локализации этих элементов как в пределах конкреций, так и в основной массе.

Al, Mg, K, Si, V. Максимальные содержания Al и Mg (см. рис. 7а) коррелируются, эти элементы являются характерными для нерудной основной массы, образующей ореол вокруг пиритовых конкреций. Небольшие всплески концентраций Al и Mg отмечаются в ядрах конкреций (см. рис. 7б, 7в). Распределение Si в конкрециях также неравномерное и напоминает картину распределения Al и Mg

(см. рис. 7г). Высокие содержания K характерны как для ядер конкреций, так и для основной нерудной массы (см. рис. 7д). Возрастание содержаний Al и Mg коррелируется с обогащением V (см. рис. 7е).

Ca, Mn. Сходное распределение с элементами предыдущей группы имеют Ca и Mn (см. рис. 7ж, 7з). Для микрозернистого пирита ядер конкреций характерны низкие концентрации этих элементов, однако отмечаются точечные всплески аномально высоких содержаний, а максимальные содержания приурочены к основной нерудной массе. Распределение Mn в ряде случаев коррелируется с распределением Al и Mg.

Ti. Аномально высокое содержание Ti приурочено к тонкой прерывистой кайме вокруг

конкреций (см. рис. 7и), а также отмечается в виде небольших всплесков в ядрах конкреций. В распределении Ti и U выявляется некоторое сходство (см. рис. 7к).

Na сконцентрирован в ядрах конкреций (см. рис. 7л). В основной массе породы Na распределен неравномерно и достигает такого же уровня содержания, как в конкрециях.

P. Микрокарта P не позволяет судить о каких-либо выраженных закономерностях его распределения (см. рис. 7м).

Элементы-примеси в пирите конкреций

Микрозернистый “пойкилитовый” пирит ядер конкреций характеризуется более высоким содержанием большинства элементов-примесей, по сравнению с субгедральным пиритом наружной зоны (табл. 3). Заметно повышенные содержания Co (260–1802 г/т) и Ni (227–738 г/т) при Co/Ni — 0.32–3.23, являются характерными для микрозернистого пирита ядер. В кристаллическом пирите наружной зоны содержания этих элементов варьируют от 0.01 до 55 г/т и от 3 до 38 г/т, соответственно, а Co/Ni — от 0.004 до 0.34. Наблюдается прямая корреляционная зависимость между содержаниями этих элементов и в микрозернистом ($r^2 = 0.804$), и в кристаллическом ($r^2 = 0.916$) пирите (рис. 8а).

Важной особенностью микрозернистого пирита являются повышенные содержания (г/т) следующих элементов: Pb (до 100292), Ag (до 660), Te (до 103), Bi (до 32.1), Au (до 0.15), Tl (до 13.05) и Ba (до 33) (см. табл. 3). Собственные минералы этих элементов, помимо Pb (галенит) и Ba (барит), не обнаружены. Высокая степень корреляции установлена для концентраций Bi и Pb ($r^2 = 0.966$) и Ag и Au ($r^2 = 0.880$) (см. рис. 8б, 8в). Содержание этих элементов в субгедральном пирите наружного слоя, за исключением Pb, крайне низкие (см. табл. 3). Прямая корреляционная зависимость величин содержания Pb и Bi ($r^2 = 0.795$) сохраняется и в субгедральном пирите наружного слоя конкреций. Этот пирит характеризуется пониженным содержанием As, по сравнению с микрозернистым пиритом, а содержания As и Tl в нем показывают положительную корреляционную зависимость ($r^2 = 0.795$) (см. рис. 8г).

В микрозернистом пирите содержание Zn (145–82592 г/т) значительно варьирует, а ано-

мально высокие значения совпадают с наблюдаемыми включениями сфалерита. Прямая корреляционная зависимость между содержанием Zn и Cd прослеживается как в пирите ядер ($r^2 = 0.999$), так и в пирите наружного слоя ($r^2 = 0.609$) конкреций. Микрозернистый пирит также отличается от субгедрального повышенными содержаниями “водородных” (V, Mo, U, Th) и литогенных (Ti, Zr, Sn, La, Cr, Sn) элементов (см. табл. 3). В микрозернистом пирите четко проявлена прямая зависимость между содержаниями Ti и Sn (см. рис. 8е), связанная с изоморфным вхождением Sn в структуру рутила. По содержанию Cu, Mn, Se и W микрозернистый пирит не отличается от субгедрального.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важными характеристиками, определяющими размеры, морфологию и разнообразие внутреннего строения конкреций, являются структурно-вещественные особенности и мощность слоев осадка, в которых происходит конкрециобразование [Зарицкий, 1962; Страхов, 1962; Диагенез и катагенез ..., 1971; Кизильштейн, Наставкин, 2003; Large et al., 2009]. Минералогические исследования показывают, что процессы формирования изученных конкреций (за счет разложения рудокластов и гялокластов) были постседиментационными и происходили после стадии отложения сульфидных турбидитов или одновременно с нею. Во многих современных работах рассматривается зависимость обогащения и/или обеднения элементами-примесями различных зон конкреций, иногда с образованием собственных минералов микроэлементами, от рН-Eh условий в поровых растворах, соотношения первичных компонентов в осадках, геохимической подвижности элементов [Large et al., 2009; Genna, Gaboury, 2015; Gregory et al., 2015].

Сульфидные турбидиты Талганского месторождения содержат, в основном, шарообразные конкреции микроскопической размерности, с четкой зональностью. Единичные конкреции пирита характеризуются угловатостью, что связано с ростом субгедрального пирита вокруг ядер, состоящих из нерудного вещества или образованием конкреций с ядрами, полностью замещенными пиритом или галенитом (см. рис. 4). Конкреции пирита с зональным строением напоминают сульфидные

Таблица 3. Химический состав микрозернистого и субгедрального пирита (г/т) в конкрециях из сульфидных турбидитов Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения

№	Fe	Co	Ni	As	Sb	Cu	Zn	Cd	Ti	V	Cr	Mn	Se	Zr
Микрозернистый пирит ядра														
1	455000	1802	558	1698	85	1162	644	6.8	40	27	1.7	981	0.9	2.6
2	465000	346	227	1554	136	1045	145	4.0	106	13	1.3	94	0.3	5.6
3	465000	1477	738	923	18	846	155	3.9	246	15	2.4	121	0.1	12
4	360000	538	383	849	58	627	7791	67	44	16	1.7	249	0.3	4.1
5	465000	1659	683	1571	9	879	166	4.7	4.9	8.7	1.5	131	0.6	0.3
6	465000	260	197	1468	59	571	251	4.9	5.1	4.9	0.02	253	0.3	0.3
7	340000	1106	404	1196	18	800	82592	622	22	26	1.2	212	1.0	5.9
ср	430714	1027	456	1323	55	847	13106	102	67	15.76	1.41	292	0.51	4.44
σ	51438	598	196	311	42	195	28486	213	80	7.63	0.67	288	0.33	3.84
Субгедральный пирит наружной зоны														
8	465000	0.1	3	137	489	5122	7	1.9	2.5	0.2	0.1	270	0.2	0.1
9	465000	10	19	184	5394	1916	9	1.7	2.1	0.7	0.3	257	0.1	0.1
10	465000	0.03	7	19	318	9118	4	0.4	1.8	0.1	0.8	93	0.3	0.01
11	465000	0.3	3	95	234	6528	3	1.3	2.3	0.2	0.3	198	0.6	0.02
12	465000	0.1	5	112	746	13812	18	2.7	1.5	0.1	0.04	2422	0.2	0.01
13	455000	1	7	378	3656	10087	19	11	2.2	0.1	0.4	1746	0.5	0.01
14	460000	1	4	18	551	11984	3	0.3	1.5	0.03	0.2	153	0.3	0.01
ср	462857	1.81	11	134	1627	8367	9	2.6	1.9	0.2	0.2	734	0.3	0.01
σ	2143	3.48	5	114	1897	3813	6	3.2	0.4	0.2	0.4	874	0.2	0.02
Микрозернистый пирит ядра														
№	Pb	Mo	Ag	Sn	Te	Ba	La	W	Au	Hg	Tl	Bi	Th	U
Микрозернистый пирит ядра														
1	8848	0.5	660	0.2	103	17	0.4	37	0.15	22	13.0	7.1	0.49	0.53
2	1047	2.1	183	0.4	16	8.8	4.9	32	0.02	33	2.2	1.6	0.39	0.17
3	6225	0.7	163	0.8	35	1.0	14	42	0.03	22	0.8	8.1	0.68	0.45
4	100292	0.2	564	0.4	83	8.9	3.9	23	0.14	22	7.4	32.1	0.31	0.18
5	5019	1.0	514	0.1	71	4.3	0.14	25	0.17	20	10.2	3.7	0.02	0.02
6	2829	2.5	143	0.1	21	1.9	0.3	5.7	0.03	16	1.9	2.7	0.00	0.02
7	44440	0.3	504	0.6	58	33	0.4	8.8	0.12	128	10.6	13.6	0.19	0.27
ср	24100	1.0	390	0.4	55	12	3.4	25	0.09	38	6.6	9.8	0.30	0.23
σ	34057	0.8	203	0.2	30	10	4.8	13	0.06	37	4.6	9.8	0.23	0.18
Субгедральный пирит наружной зоны														
8	61	0.01	10	0.05	0.05	2.0	0.00	58	0.00	923	0.9	0.1	0.00	0.00
9	7036	0.10	38	0.10	3.0	4.4	0.10	32	0.01	249	0.7	2.5	0.00	0.01
10	143	0.02	14	0.10	0.2	0.04	0.01	16	0.01	18	0.1	0.1	0.00	0.01
11	2046	0.10	20	0.03	0.3	0.7	0.01	24	0.01	155	0.9	1.5	0.01	0.02
12	41	0.10	90	0.01	0.1	2.0	0.00	24	0.01	3123	2.4	0.0	0.00	0.01
13	2381	0.10	72	0.00	0.1	3.4	0.00	17	0.01	4267	6.0	0.1	0.00	0.01
14	769	0.03	23	0.01	0.7	0.7	0.00	4.9	0.01	164	0.4	0.2	0.00	0.00
ср	1783	0.05	38	0.04	0.6	1.9	0.02	25	0.00	1272	1.6	0.6	0.00	0.01
σ	2322	0.04	29	0.04	1.0	1.5	0.04	15	0.01	1586	1.9	0.9	0.00	0.01

Примечание. Анализы выполнены в Тасманийском университете (г. Хобарт, Австралия). Значения: ср — среднее арифметическое, σ — стандартное отклонение.

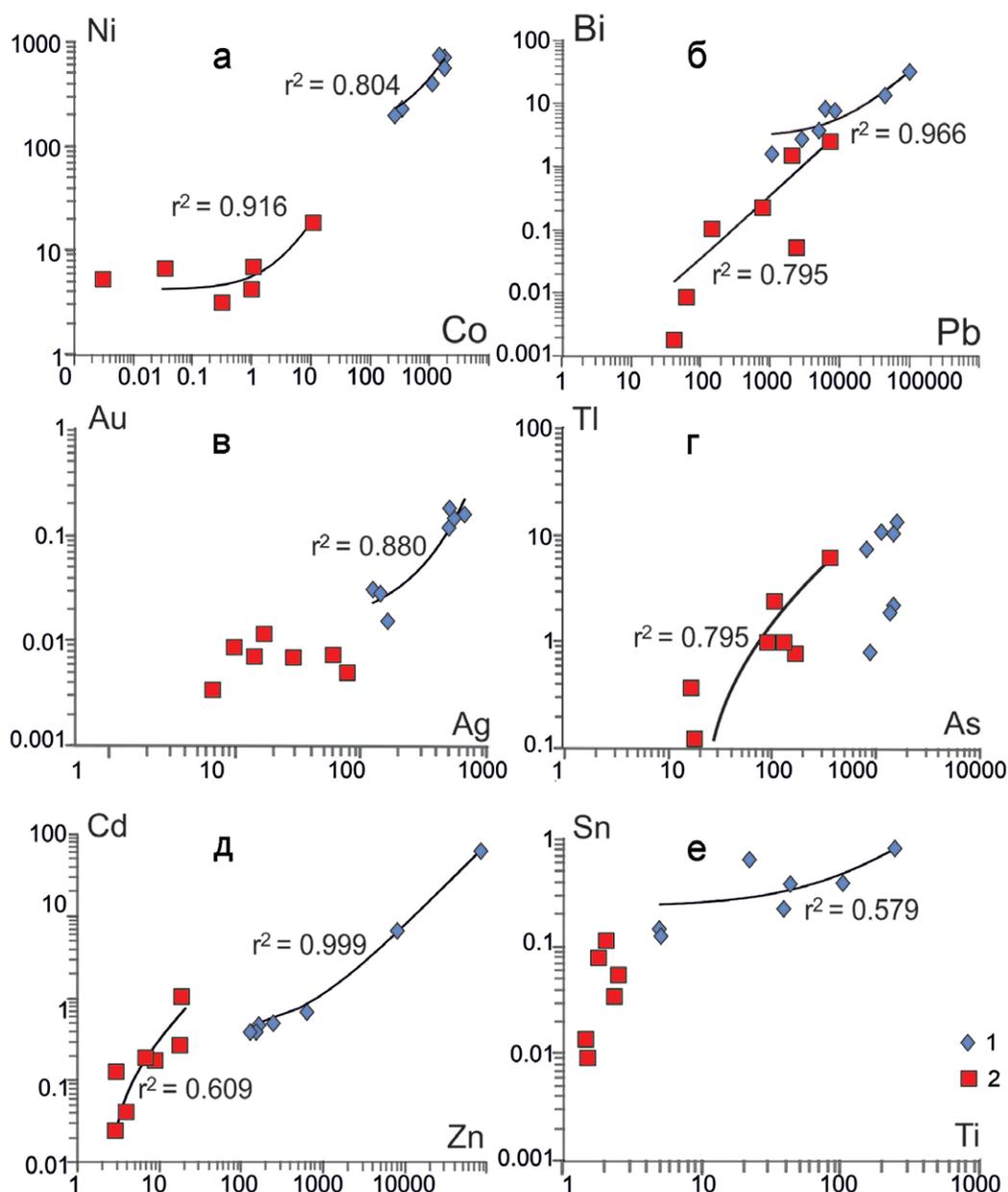


Рис. 8. Соотношение концентраций некоторых элементов-примесей в микрозернистом пирите ядер (1) и в субгедральном пирите наружных зон (2) пиритовых конкреций по данным ЛА-ИСП-МС анализа.

конкреции из известковистых вулканогенно-осадочных пород колчеданного месторождения Брацемак-МакЛеод (Канада) [Genna, Gaboury, 2015] или из иллит-гематитовых госсанитов месторождения Лаханос (Турция) [Масленников и др., 2017a]. Конкреции этих месторождений также состоят из ядер, сложенных микрозернистым “пойкилитовым” пиритом, вокруг которых формируется кайма, состоящая метакристаллического и субгедрального пирита или марказита.

Минерально-геохимические ассоциации

Устойчивые ассоциации элементов и формы их нахождения в микрозернистом пирите ядер и в субгедральном пирите наружного слоя конкреций наиболее отчетливо выявляются на диаграммах факторного анализа (рис. 9).

Микрозернистый пирит ядер конкреций. Наиболее устойчивая ассоциация элементов (Pb, Bi, Te, Zn, Cd, Au, Ag, Hg, Tl, Se и Ba) в микрозернистом пирите отражает присутствие в нем аути-

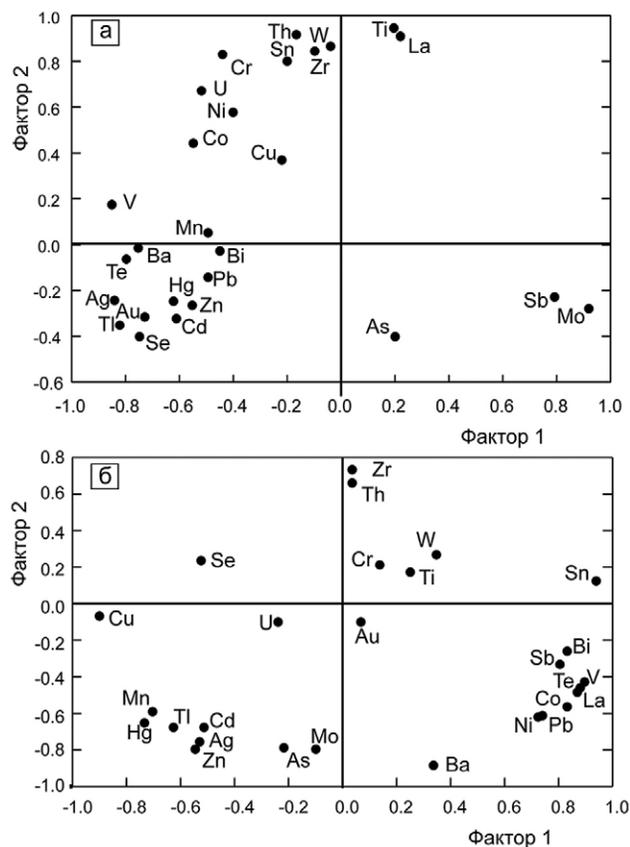


Рис. 9. Факторный анализ содержаний элементов-примесей в микрозернистом (а) и субгедральном (б) пирите конкреций сульфидных турбидитов Талганского месторождения, по данным ЛА-ИСП-МС анализа.

генных включений галенита (Pb, Bi, Te, Se, Tl), сфалерита (Zn, Cd), минералов золота и серебра (Au, Ag, Hg) и барита (Ba), которые образовались из насыщенных растворов при разложении рудокластов [Сафина, Масленников, 2009]. Высокие содержания элементов-примесей колчеданной ассоциации в микрозернистом пирите могут быть объяснены быстрым зарождением ядер конкреций [Scott et al., 2009].

Галенит является обычным компонентом пиритовых конкреций в пирит-сфалерит-галенитовых рудах, образованных из низкотемпературных флюидов [Mills, 1974]. Аномально высокое содержание Pb и его локализация в ядрах пиритовых конкреций характерны для госсанитов медноколчеданного месторождения Лаханос [Масленников и др., 2017a] и известковистых вулканогенно-осадочных пород колчеданного месторождения Брацемак-МакЛеод [Genna, Gaboury, 2015]. Тесные корреляционные связи Pb и Bi, а также Pb и Te,

скорее всего, свидетельствуют об изоморфном вхождении Bi и Te в структуру галенита [Юшко-Захарова и др., 1986] или наличием нановключений теллуридов. С галенитом могут быть связаны повышенные содержания Tl (до 13.05 г/т) в пирите ядер конкреций [Ballantyne, Moore, 1988; Muraо, Itoh, 1992; Large et al., 2011].

Сходное распределение Zn, Cd и In в конкрециях, а также положительная корреляция содержаний Zn и Cd в микрозернистом и в субгедральном пирите свидетельствуют о вхождении обоих элементов в структуру сфалерита. Нельзя исключить, что In в сфалерите может присутствовать в виде нановключений рокезита, как это было показано для зоны субмаринного окисления мелкообломочных колчеданных руд Молодежного медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал) [Аюпова и др., 2017]. Аномально высокие содержания Zn и Cd, связанные с включениями сфалерита, также были установлены в пиритовой конкреции из известковистых вулканогенно-осадочных пород колчеданного месторождения Брацемак-МакЛеод [Genna, Gaboury, 2015].

Положительная корреляционная связь Ag и Au ($r^2 = 0.880$) при отсутствии корреляции Ag с другими элементами (Cu и Pb), а также ассоциация Au и Ag с Hg (см. рис. 9а), выраженная в виде синхронных пиков интенсивностей этих элементов в пределах спектра, полученного при ЛА-ИСП-МС анализе, вместе позволяют предполагать присутствие нановключений золота, содержащего Ag и Hg, в микрозернистом “пойкилитовом” пирите [Викентьев, 2015]. На Талганском месторождении электрум и кюстелит (сплавы AuAg) являются типичными акцессорными минералами колчеданных руд [Прокин и др., 1988], сульфидных турбидитов [Сафина, Аюпова, 2009] и сульфидно-гематитовых конкреций в госсанитах [Аюпова и др., 2014].

Вторая ассоциация элементов, обособляющаяся на факторной диаграмме, включает Co и Ni, входящие в кристаллохимическую структуру пирита, а также “водородные” (U, Th) и литогенные (Zr, W, Sn, Cr, Ti, La) элементы (см. рис. 9а). Присутствие в этой группе U и Th свидетельствует о зарождении ядер конкреций в процессах разложения рудокластического пирита, протекающих в слабо литифицированных осадках под влиянием морской воды [Butler, Nesbitt, 1999]. Обособление Cu среди элементов этой ассоциации, вероятно, связано с ее присутствием

в виде примеси в пирите и в форме микровключений халькопирита и теннантита-тетраэдрита.

В изученных конкрециях Co и Ni концентрируются как в ядрах, так и в промежуточной зоне (см. рис. бж, бз). В то же время, в пиритовой конкреции из известковистых вулканогенно-осадочных пород месторождения Брацемак-МакЛеод Ni накапливался в ядре, а Co — в наружной оторочке [Genna et al., 2015]. В конкрециях из госсанитов месторождения Лаханос, Co был обнаружен только в ядрах, а Ni — как в ядрах, так и в тонких каймах наружной зоны конкреций [Масленников и др., 2017а]. В углеродистых алевропелитах Сафьяновского месторождения (Средний Урал) Co и Ni накапливаются исключительно в ядрах конкреций [Сафина и др., 2017]. Предполагается, что величина отношения концентраций Co и Ni в пирите связана с фугитивностью серы и температурой образования соответствующих моносльфидов (джайпурит, линнеит и миллерит) или дисульфидов (каттгерит и ваэсит) этих металлов, образующих в пирите различные твердые растворы [Еремин, 1983; Bajwah et al., 1987; Meyer et al., 1990]. Преобладание Co над Ni с соотношением концентраций Co/Ni 5–50 является характерным для гидротермального пирита колчеданных месторождений [Bralia et al., 1979; Еремин, 1983]. Однако в микрозернистом пирите ядер конкреций, развитых в сульфидных турбидитах, значения Co/Ni варьируют в пределах 0.32–3.23, что соответствует величинам, установленным в диагенетическом пирите [Bajwah et al., 1987; Berner et al., 2013; Genna et al., 2015]. Важным источником Co и Ni в микрозернистом пирите являлись первичные рудокласты с высоким содержанием этих элементов. Аномальные содержания Co в микрозернистом пирите ядер конкреций также могут быть связаны с присутствием кобальтина, часто встречающегося в высокотемпературных ассоциациях труб курильщиков [Масленникова, Масленников, 2007] и в низкотемпературных условиях зоны субмаринного гипергенеза [Мелекесцева, 2007; Ауцрова et al., 2015]. Отчасти, обогащение диагенетического пирита Co и Ni может происходить в результате разрушения органического вещества в процессах диагенеза и высвобождения сорбированных Co и Ni [Berner et al., 2013; Genna et al., 2015].

Присутствие литогенных элементов (Zr, Sn, W, Cr, Ti, La) в микрозернистом “пойкилитовом” пирите может быть объяснено захватом фраг-

ментов гиалокластитов при формировании ядра конкреций. Процессы разложения гиалокластов в дальнейшем приводили к обогащению диагенетических растворов перечисленными элементами и осаждению собственных минералов: рутила, шеелита, ксенотима и карбонатов/фторкарбонатов P3Э. Известно, что в субмаринных условиях разрушение термодинамически неустойчивого и реакционноспособного вулканического стекла играет важную роль в перераспределении в осадках элементов-гидролизатов (Ti, Al и др.), в том числе P3Э [Utzmann et al., 2002; Maslennikov et al., 2003; Аюпова, Масленников, 2005]. Установлено, что при изменении базальтового стекла из него удаляется более 40–60% P3Э [Staudigel, Hart, 1983; Daux et al., 1994; Utzmann et al., 2002]. Выяснено также, что большая часть P3Э вулканического стекла локально перераспределяется и сохраняется в глинистых или фосфатных минералах, замещающих стекло [Utzmann et al., 2002; Valle et al., 2010]. Присутствие минералов P3Э (монацита и алланита) известно в сульфидных конкрециях месторождения Брацемак-МакЛеод [Genna et al., 2014].

Третья группа элементов, представленная на диаграмме факторного анализа (As, Sb и Mo), связана с присутствием мелких включений теннантита-тетраэдрита, а также входением этих элементов в структуру пирита (As 0.39–1.35 масс. %, Sb 0.4–1.95 масс. %).

К четвертой ассоциации элементов можно отнести Mn и V, наиболее вероятным источником которых является нерудный материал. Эти элементы могли быть сорбированы из морской воды глинистыми компонентами осадка в процессах гальмиролиза гиалокластитов. Обогащенный Mn и V железисто-магнезиальный хлорит описан в составе госсанитов и сульфидных турбидитов колчеданных месторождений Южного Урала [Ауцрова et al., 2017]. Считается, что глинистые минералы в процессах диагенеза легко включают в свою структуру V [Breit, Wanty, 1991] и, возможно, Mn, что подтверждается присутствием от 0.85 до 1.64 масс. % MnO в хлорите. Повышенные содержания MnO (1.16–6.73) отмечены для новообразованного кальцита.

Субгедральный пирит наружной зоны. Ассоциации химических элементов, установленные в пирите наружной зоны конкреций, подтверждаются данными микротопохимического картирования (см. рис. 6–8). На диаграмме факторного анализа выделяются три группы элементов,

резко отличные от установленных в микрозернистом пирите ядер конкреций (см. рис. 9б).

Первая ассоциация элементов объединяет Zn, Ag, Cd, Hg, Tl, As, Mo и Mn. Крайне низкие содержания этих элементов не исключают их вхождения в кристаллохимическую структуру субгидральную пирита [Масленников и др., 2014]. Вместе с тем, наблюдается положительная корреляция Zn и Cd, которая обычно свойственна сфалериту (см. рис. 9д), а повышенные содержания (г/т) таких элементов, как Sb (234–5394), Hg (18–4267), As (18–378) и Mn (93–2422) позволяют предполагать нановключения теннантита-тетраэдрита. Вторая ассоциация элементов — Pb, Bi, Te, Sb, V, Co, Ni, La, отражает присутствие в пирите наружной зоны конкреций редких включений аутигенных минералов: галенита (Pb, Sb, Bi, Te), минералов РЗЭ (La), слоистых силикатов (V), которые образовались на заключительной стадии формирования пиритовых конкреций. Элементы литогенной группы (Ti, W, Cr, Zr, Th) образуют третью ассоциацию; величины содержаний этих элементов в субгидральном пирите крайне низкие, хотя в ореолах вокруг конкреций, сложенных нерудной массой, обнаружены рутил и шеелит. Обособление Cu среди элементов группы и относительно высокие ее содержания (0.19–1.38 масс. %) в наружной зоне пиритовых конкреций связаны с микровключениями халькопирита, что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями. Крайне низкие содержания U, Se, Au могут указывать на изоморфное вхождение в состав пирита.

Последовательность образования конкреций

Сульфидная залежь Талганского месторождения реконструирована как рудокластическая линза с реликтами сульфидной гидротермальной постройки и характеризуется преобладанием обломочных руд над гидротермальными фациями [Масленников, 2006]. Сульфидные турбидиты на месторождении являются основным элементом структуры слоистой пачки, сформированной на флангах рудной залежи в результате переотложения и преобразования мелкообломочного сульфидного материала при его смешивании с фоновым известково-гиалокластическим. Считается, что состав сульфидных турбидитов, в целом, соответствует составу исходных рудокластитов, однако соотношения

минералов, преобразованных в условиях диа- и катагенеза, не одинаковы [Сафина, Масленников, 2009]. Несмотря на слабый метаморфизм руд [Vikentev et al., 2017], сульфидные турбидиты Талганского месторождения сильно преобразованы и практически полностью сложены разновидностями новообразованного пирита, практически утратившими первичные черты обломочного происхождения. Конкреции пирита неравномерно распределены в сульфидных слоях: некоторые слои ими насыщены, а в других они присутствуют в качестве редких или единичных образований.

Ядра конкреций можно рассматривать как результат обособления сульфидного вещества и роста конкреции в слабо консолидированной кремнисто-карбонатно-глинистой среде. Преобладание шарообразной формы, микроскопическая размерность и многочисленность конкреций также свидетельствуют о слабой степени литификации первичных осадков. Известно, что сера, железо и органический углерод проявляют наиболее высокую активность в раннем диагенезе морских осадков [Страхов, 1962; Froelich et al., 1979; Raiswell, Berner, 1985]. Подвижность сульфидного вещества в слабо консолидированном осадке на стадии раннего диагенеза, которая привела к образованию пиритовых конкреций, предполагается для аргиллитов угленосных отложений [Зарицкий, 1962; Кизильштейн, Наставкин, 2003] и углеродистых сланцев [Страхов, 1962]. Захват многочисленных включений нерудного вещества основной массы осадка также происходит на раннедиагенетическом этапе роста конкреций. Увеличение щелочного резерва поровых растворов, вероятно, нейтрализовалось осаждением кальцита.

Более благоприятные условия для обогащения пирита элементами рудной ассоциации (Cu, Zn, Pb, Te, Bi, Cd, In, Hg, Ag, Tl), близкой к ассоциации рудокластов, возникли позднее, в результате взаимодействия минералов осадка с иловыми растворами, обогащенными этими элементами в результате растворения неустойчивых сфалерит-халькопирит-пиритовых рудокластов. Все перечисленные элементы могли в качестве основных или изоморфных примесных компонентов войти в состав новообразованных минералов: пирит — As, Tl, Co, Ni, в халькопирит — Cu, галенит — Pb, Bi, Te, сфалерит — Zn, Cd, In, теннантит-тетраэдрит — Sb, As, Se, барит — Ba. Многие из них могли образовать аутигенные на-

номинеральные фазы: Ag- и Hg-содержащее золото (Au, Ag, Hg); кобальтин (Co, Ni, As). Часть элементов (например, As, Sb, Co, Ni) могла войти в кристаллохимическую структуру микрозернистого пирита и других сульфидов. Предполагается, что диагенетические процессы приводят к образованию аутигенных минералов, диспергированных в осадке или сконцентрированных в конкрециях [Страхов, 1962; Логвиненко, Орлова, 1987; Япаскерт, 1999; Coleman, 1985]. Таким образом, насыщение микроэлементами уже существующих и возникновение новых аутигенных минеральных фаз происходило по мере созревания осадка вследствие интенсивного обмена “осадок — поровая вода”.

Микроструктура промежуточной зоны конкреций, с многочисленными прожилками и скоплениями однородного пирита, свидетельствует о частичном растворении наиболее раннего микрозернистого пирита и заполнении пустот более поздними ангедральными и субгедральными метакристаллами пирита. Эта стадия преобразования может быть отнесена к раннему катагенезу, с проявлением метасоматического замещения затвердевших частей осадка [Масленников и др., 2017а]. Вероятно, в некоторых случаях рост наружного слоя пиритовых конкреций происходил за счет полного растворения раннего микрозернистого пирита, в результате этого сформировались конкреции с ядром, которое выполнено нерудным минеральным веществом (см. рис. 3). Присутствие конкреций с различным внутренним строением, вероятно, отражает неравновесные условия диа- и раннекатагенетических обстановок [Диагенез и катагенез ..., 1971].

Со стадией раннего катагенеза также связана трансформация первичных продуктов разложения гиалокластического материала в устойчивые кварц-хлорит-иллитовые минеральные ассоциации. Как известно, хлориты кристаллизуются в относительно закрытой системе в восстановительной обстановке [Дриц, Коссовская, 1991; Lanson et al., 2009]. Установлено, что в присутствии необходимого количества катионов Fe и Mg в растворе, смектит переходит в хлорит через смешаннослойные фазы, а при наличии катионов K преобразование этого минерала идет до иллита [Дриц, Коссовская, 1991; Furlan et al., 1996; Lindgreen et al., 2002]. Смектиты и смешаннослойные глинистые минералы (иллит-смектиты и хлорит-смектиты), образовавшиеся в раннем диагенезе, могут реагировать

с растворенными катионами и повторно стабилизироваться, вплоть до образования иллита или хлорита, на стадиях позднего диагенеза—катагенеза [Velde, Medhioub, 1988; Harvey, Browne, 1991; Jahren, Aagaard, 1989; Lindgreen et al., 2002; Lanson et al., 2009]. По соотношению атомных количеств алюминия и железа, иллит изученных конкреций попадает в поле иллитов политипной модификации 1M—1Md, не измененных эпигенезом [Дриц, Коссовская, 1991]. Известно, что стабильность иллита и Mg-хлорита очень сильно зависит от активности Mg, тогда как эти два минерала могут сосуществовать в широком диапазоне активности K [Jahren, Aagaard, 1989].

Рост субгедрального пирита наружной зоны конкреций происходил за счет растворения в восстановительных щелочных условиях литифицированной глинисто-карбонатно-кремнистой массы. При этом распределение элементов-примесей (например, Cu, As, Tl, Ag, Pb, Sb) в субгедральном пирите наружной зоны аналогично распределению этих элементов в многочисленных агрегатах кристаллического пирита, присутствующих в нерудной основной массе породы, вмещающей конкреции. Это свидетельствует об их практически одновременном росте. Элементы концентрировались в наружных зонах конкреций в результате уменьшения обводненности осадка и возрастания в остаточных растворах концентрации микроэлементов, что иногда приводило к образованию аутигенных минералов [Япаскерт, 1999; Масленников и др., 2017б].

Присутствие во всех зонах конкреций не характерных для сульфидных отложений минералов PЗЭ (ксенотима и карбонатов/фторкарбонатов PЗЭ), свидетельствует о накоплении редкоземельных элементов в течение всего периода роста конкреций [Аюпова и др., 2019]. Предполагается, что в низкотемпературных водных системах незначительные отличия в строении электронных оболочек атомов PЗЭ приводят к резким различиям в их поведении: образованию водных комплексов, адсорбции ионов и осаждению собственных минералов [Чудаев, Чудаева, 2008]. Различные способы упорядоченного чередования блоков состава REE(CO₃)(F, OH) и CaCO₃ вдоль главной оси гексагональной структуры, наряду со значительно варьирующим F/OH отношением, является мощным “инструментом приспособляемости” этих минералов, который позволяет адаптировать кристаллохимические характеристики к из-

меняющимся в широком диапазоне условиях [Ni et al., 1993]. Присутствие карбонатного материала в осадках предполагает в основном гидрокарбонатную форму нахождения РЗЭ в поровом флюиде, а отложение Се-карбонатов/фторкарбонатов может указывать на щелочные восстановительные условия литогенеза осадков [Михайлов, 2010; Gysi, Williams-Jones, 2015].

Процесс формирования конкреций завершался образованием вокруг них нерудной оторочки, состоящей из диоктаэдрического Al-хлорита. Образование высокоалюминиевых разновидностей хлорита требует высоких температур — 185–200°C [Srodon et al., 1986; Eberl et al., 1986], при которых на стадии позднего катагенеза подобный состав достигается через реакции растворения/осаждения [Jahren, Aagaard, 1992].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование пиритовых конкреций с выявлением минеральных парагенезисов и определением в них комплекса микроэлементов методом ЛА-ИСП-МС картирования, позволяет реконструировать эволюцию сульфидных отложений в процессе литогенеза.

Установлено, что источниками вещества для роста конкреций пирита в сульфидных турбидитах Талганского месторождения служили продукты гальмиролиза сульфидно-гиалокластических отложений. Формирование ядер и рост конкреций происходили в слабо консолидированной кремнисто-глинистой среде. В диагенетическом микрозернистом пирите ядер сконцентрированы химические элементы, связанные с включениями галенита и теллуридов (Pb, Bi, Ag, Te), халькопирита (Cu), теннантита-тетраэдрита (Cu, As, Sb), сфалерита (Zn, Cd, In), минералов золота и серебра (Ag-Au-Hg); а также элементы (Co, Ni, As, Sb), изоморфно входящие в кристаллохимическую структуру пирита. Промежуточная зона конкреций образовалась на стадии раннего катагенеза в результате растворения микрозернистого пирита и его замещения ан- и субгедральными кристаллами более позднего пирита. Эта зона несет признаки проявления метасоматических процессов в консолидированных частях осадка. Для нее характерно обеднение элементами Pb, Te, Bi, Zn, Cd и In, свидетельствующее о прекращении или крайне незначительной их диффузии в составе поровых растворов через границу “осадок—конкреция”.

Рост субгедральных кристаллов пирита наружной зоны конкреций происходил за счет растворения литифицированной кремнисто-карбонатно-глинистой основной массы сульфидных слоев в восстановительных щелочных условиях. Пирит наружной зоны характеризуется крайне низкими содержаниями элементов-примесей (за исключением Cu, Sb, As и Mn), свидетельствующими, скорее всего, о присутствии микровключений халькопирита и теннантита-тетраэдрита. Дорастание конкреций нерудной каймой, состоящей из Al-хлорита, происходило на поздней катагенетической стадии преобразования сульфидных отложений.

Высокое содержание элементов-примесей колчеданной ассоциации в конкрециях пирита, сопоставимое с концентрацией этих элементов в рудокластах, а также присутствие в конкрециях новообразованных сульфидных минералов, могут служить индикаторными признаками рудоконтролирующих горизонтов, сложенных карбонатно-сульфидно-гиалокластическими отложениями, которые встречаются на флангах колчеданных месторождений. Формирование аутигенной кварц-кальцит-(иллит)-хлоритовой ассоциации минералов и образование карбонатов и фторкарбонатов РЗЭ свидетельствуют об эволюции химического состава поровых флюидов, связанной с литогенезом сульфидных турбидитов и преобразованием содержащегося в них гиалокластического материала во время роста конкреций.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят д.г.-м.н. И. В. Викентьева, к.г.-м.н. В. В. Крупскую и анонимного рецензента за конструктивные замечания и полезные рекомендации по представлению результатов исследования, которые позволили улучшить содержание и качество этой статьи.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при поддержке проекта РФФИ № 17-05-00854 и в рамках государственного задания Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (2019–2021 гг.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Амплиева Е. Е., Викентьев И. В., Карпущина В. С., Бортников Н. С. Роль магматогенного флюида в формировании

- Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения, Ю. Урал // ДАН. 2008. Т. 423. № 4. С. 516-519.
- Аюпова Н. Р., Масленников В. В., Котляров В. А. и др.* Минералы селена и индия в зоне субмаринного гипергенеза колчеданной залежи Молодежного медно-цинково-колчеданного месторождения, Южный Урал // ДАН. 2017. Т. 473. № 2. С. 190-194.
- Аюпова Н. Р., Масленников В. В.* Гальмиролититы Узельгинского колчеданоносного поля (Южный Урал). Миасс: УрО РАН, 2005. 199 с.
- Аюпова Н. Р., Масленников В. В., Масленникова С. П.* Диагенетическая сульфидная минерализация в оксидно-железистых отложениях колчеданных месторождений Урала // Металлогения древних и современных океанов-2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 103-110.
- Аюпова Н. Р., Масленников В. В., Филиппова К. А.* Геохимия и минералогия редкоземельных элементов в рудах Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения, Южный Урал // ДАН. 2019. Т. 487. № 6. С. 59-62.
- Викентьев И. В.* Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 267-298.
- Диагенез и катагенез осадочных образований / Под ред. Г. Ларсена, В. Чилингара. М.: Мир, 1971. 464 с.
- Дриц В. А., Коссовская А. Г.* Глинистые минералы: слюды и хлориты. М.: Наука, 1991. 176 с.
- Еремин Н. И.* Дифференциация вулканогенного сульфидного оруденения. М.: МГУ, 1983. 256 с.
- Зайков В. В.* Вулканизм и сульфидные холмы палеоканнических окраин: на примере колчеданоносных зон Урала и Сибири. М.: Наука, 2006. 429 с.
- Зарицкий П. В.* Особенности распространения, морфологии и состава сульфидных конкреций Днепровского бурогоугольного бассейна // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. № 6. С. 1355-1358.
- Кизильштейн Л. Я., Наставкин А. В.* Сульфиды железа в аргиллитах угленосных отложений Донбасса // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 1. С. 38-44.
- Логвиненко Н. В., Орлова Л. В.* Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Л.: Недра, 1987. 237 с.
- Масленников В. В.* Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. 384 с.
- Масленников В. В.* Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданоносных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 1999. 348 с.
- Масленников В. В., Аюпова Н. Р., Масленникова С. П. и др.* Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. 340 с.
- Масленников В. В., Аюпова Н. Р., Артемьев Д. А., Целуйко А. С.* Микротопохимия марказит-пиритовой конкреции в иллит-гематитовых госсанитах медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Понтиды, Турция) по данным ЛА-ИСП-МС // Минералогия. 2017а. № 3. С. 48-70.
- Масленников В. В., Аюпова Н. Р., Масленникова С. П. и др.* Сульфидные конкреции колчеданных месторождений: условия нахождения, типохимизм и факторы формирования // Металлогения древних и современных океанов-2017. Миасс: ИМин УрО РАН. 2017б. С. 43-47.
- Масленникова С. П., Масленников В. В.* Сульфидные трубы палеозойских "черных курильщиков" (на примере Урала). Екатеринбург, Миасс: УрО РАН, 2007. 312 с.
- Мелекесцева И. Ю.* Гетерогенные кобальт-медноколчеданные месторождения в ультрамафитах палеоостроводужных структур. М.: Наука, 2007. 245 с.
- Михайлов В. В.* Редкоземельные руды мира. Геология, ресурсы, экономика. Киев: Киевский университет, 2010. 223 с.
- Прокин В. А., Буслаев Ф. П., Исмагилов М. И. и др.* Медноколчеданные месторождения Урала: Геологическое строение. Свердловск: УрО РАН, 1988. 241 с.
- Сафина Н. П., Аюпова Н. Р.* Золото в сульфидных рудах Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал) // Минералогия Урала. Т. II. Минералогия месторождений и руд Урала. Миасс: ИМин УрО РАН, 2003. С. 7-9.
- Сафина Н. П., Масленников В. В.* Рудокластиты колчеданных месторождений Яман-Касы и Сафьяновское (Урал). Миасс: УрО РАН, 2009. 260 с.
- Сафина Н. П., Масленников В. В., Артемьев Д. А., Архиреева Н. С.* Микротопохимия и типохимизм пиритовой конкреции из углеродистых алевропелитов Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал) // Минералогия. 2017. № 4. С. 22-36.
- Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза. Т. II. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 574 с.
- Чудаев О. В., Чудаева В. А.* Геохимические особенности поведения редкоземельных элементов в углекислых водах Сихотэ-Алиня // Гидрогеохимия осадочных бассейнов. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 168-173.
- Юшко-Захарова О. Е., Иванов В. В., Соболева Л. Н. и др.* Минералы благородных металлов. Справочник. М.: Недра, 1986. 272 с.
- Япаскерт О. В.* Предметаморфические изменения осадочных пород в стратиферу. Процессы и факторы. М.: ГЕОС, 1999. 260 с.
- Ayupova N. R., Maslennikov V. V., Maslennikova S. P. et al.* Rare Mineral and Trace Element Assemblages in Submarine Supergene Zone at the Devonian Molodezhnoye VMS Deposit, the Urals, Russia // Mineral resources in a sustainable world. Proc. 13th SGA Biennial Meeting. Nancy, 2015. V. 5. P. 2051-2054.
- Ayupova N. R., Maslennikov V. V., Tesselina S. G. et al.* Tube fossils from gossanites of the Urals VHMS deposits, Russia: authigenic mineral assemblages and trace element distributions // Ore Geol. Rev. 2017. V. 85. P. 107-130.
- Bajwah Z. U., Seccombe Ph., Offler R.* Trace element distribution, Co: Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-

- copper deposit, new South Wales, Australia // *Miner. Depos.* 1987. V. 22(4). P. 292-300.
- Ballantyne J. M., Moore J.* Arsenic geochemistry in geothermal systems // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1988. V. 52. P. 475-483.
- Berner Z. A., Puchelt H., Nöltner T., Kramar U.* Pyrite geochemistry in the Toarcian Posidonia Shale of south-west Germany: Evidence for contrasting trace-element patterns of diagenetic and syngenetic pyrites // *Sedimentology.* 2013. V. 60. P. 548-573.
- Bralia A., Sabatini G., Troja F.* A reevaluation of the Co/Ni Ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems evidences from Southern Tuscany pyritic deposits // *Mineral. Dep.* 1979. V. 14. P. 353-374.
- Breit G. N., Wanty R. B.* Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis // *Chem. Geol.* 1991. V. 91. P. 83-97.
- Butler I. B., Nesbitt R. W.* Trace element distributions in the chalcopyrite wall of black smoker chimney: insights from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1999. P. 335-325.
- Coleman M. L.* Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals kinetic considerations: discussion // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1985. V. 315. P. 39-56.
- Danyushevsky L., Robinson P., Gilbert S. et al.* Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effect // *Geochim. Explor. Environ. Anal.* 2011. V. 11. P. 51-60.
- Daux V., Crovisier J. L., Hemond C., Petit J. C.* Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering: Fate of the major elements, rare earth elements, and thorium // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58(22). P. 4941-4954.
- Eberl D. D., Srodoj J., Northrop H. R.* Potassium fixation in smectite by wetting and drying // *Geochemical Processes at Mineral Surfaces* / Eds J. A. Davis, K. F. Hayes // *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.* 1986. P. 296-326.
- Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L. et al.* Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1979. V. 43(7). P. 1075-1090.
- Furlan S., Clauer N., Chaudhuri S., Sommer S.* K-transfer during burial diagenesis in the Mahakam delta basin (Kalimantan, Indonesia) // *Clays and Clay Miner.* 1996. V. 44. № 1. P. 157-169.
- Genna D., Gaboury D., Roy G.* Evolution of a volcanogenic hydrothermal system recorded by the behavior of LREE and Eu: case study of the Key Tuffite at Bracemac-McLeod deposits, Matagami, Canada // *Ore Geol. Rev.* 2014. V. 63. P. 160-177.
- Genna D., Gaboury D.* Deciphering the hydrothermal evolution of a VMS system by LA-ICP-MS using trace elements in pyrite: an example from the Bracemac-McLeod deposits, Aditibi, Canada, and implication for exploration // *Econ. Geol.* 2015. V. 110. P. 2087-2108.
- Gregory D. D., Large R. R., Halpin J. A. et al.* Trace Element Content of Sedimentary Pyrite in Black Shales // *Econ. Geol.* 2015. V. 110(6). P. 1389-1410.
- Gysi A. P., Williams-Jone A. E.* The thermodynamic properties of bastnäsite-(Ce) and parisite-(Ce) // *Chem. Geol.* 2015. V. 392. P. 87-101.
- Harvey C. C., Browne P. R. L.* Mixed-layer clay geothermometry in the Wairakei geothermal field, New Zealand // *Clays and Clay Miner.* 1991. V. 39. P. 614-621.
- Jahren J. S., Aagaard P.* Diagenetic illite-chlorite assemblages in arenites. I. Chemical evolution // *Clays and Clay Miner.* 1992. V. 40. P. 540-546.
- Jochum K. P., Nohl U., Herwig K. et al.* GeoReM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards // *Geostand. Geoanalytical Res.* 2005. V. 29. P. 333-338.
- Lanson B., Sakharov B. A., Claret F., Drits V. A.* Diagenetic smectite-to-illite transition in clay-rich sediments: A reappraisal of X-ray diffraction results using the multi-specimen method // *Amer. J. Sci.* 2009. V. 309(6). P. 476-516.
- Large R. R., Bull S. W., Maslennikov V. V.* A Carbonaceous Sedimentary Source-Rock Model for Carlin-Type and Orogenic Gold Deposits // *Soc. Econ. Geol., Inc. Econ. Geol.* 2011. V. 106. P. 331-358.
- Large R. R., Danyushevsky L., Hillit H. et al.* 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.* 2009. V. 104. P. 635-668.
- Large R. R., Halpin J. A., Danyushevsky L. V. et al.* Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 389. P. 209-220.
- Large R. R., Maslennikov V. V., Robert F. et al.* Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the Giant Sukhoi log deposit, Lena Gold Province, Russia // *Econ. Geol.* 2007. V. 102. P. 1233-1267.
- Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: current practices and outstanding issues. (Short course series. V. 40) / Ed. P. Sylvester. Québec: Mineralogical Association of Canada, 2008. 348 p.
- Lindgreen H., Drits V. A., Sakharov B. A. et al.* The structure and diagenetic transformation of illite-smectite and chlorite-smectite from North Sea Cretaceous-Tertiary chalk // *Clay Miner.* 2002. V. 37(3). P. 429-450.
- Marin-Carbonne J., Rollion-Bardc C., Bekkerd A. et al.* Coupled Fe and S isotope variations in pyrite nodules from Archean shale // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 392. P. 67-79.
- Maslennikov V. V., Ayupova N. R., Herrington R. J. et al.* Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals // *Ore Geol. Rev.* 2012. V. 47. P. 5-41.
- Maslennikov V. V., Ayupova N. R., Herrington R. E., Danyushevsky L. V.* Implication of halmirolysis in migration of REE during formation of ferruginous sedimentary rocks in Ussulga massive sulphide deposits, Southern Urals (Russia) // *Mineral exploration and sustainable development. Proc. 7th Biennial SGA meeting. Athens, 2003.* V. 1. P. 147-150.
- Meffre S., Large R. R., Scott R. et al.* Age and pyrite Pb-isotopic composition of the giant Sukhoi Log sediment-

- hosted gold deposit, Russia // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2008. V. 72. P. 2377-2391.
- Meyer F. M., Oberthür T., Robb L. J. et al.* Cobalt, nickel and gold in pyrite from primary gold deposits and Witwatersrand reefs // *S. Afr. J. Geol.* 1990. V. 93. P. 70-82.
- Mills J. W.* Galena-Bearing Pyrite Nodules in the Nelway Formation, Salmo, British Columbia // *Canad. J. Earth Sci.* 1974. V. 11(4). P. 495-502.
- Murao S., Itoh S.* High thallium content in Kuroko-type ore // *J. Geochem. Explor.* 1992. V. 43. P. 223-231.
- Ni Y., Hughes J. M., Mariano A. N.* The atomic arrangement of bastnäsite-(Ce), Ce (CO₃)F, and structural elements of synchysite-(Ce), röntgenite-(Ce), and parisite (Ce) // *Am. Mineral.* 1993. V. 78. P. 415-418.
- Raiswell R., Berner R. A.* Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments // *Amer. J. Sci.* 1985. V. 8. P. 710-724.
- Rickard D.* Sulfide sediments and sedimentary rocks // *Developments in sedimentology* / Ed. A.J. Van Loon. Netherlands: Elsevier, 2012. 801 p.
- Scott R. J., Meffre S., Woodhead J. et al.* Development of framboidal pyrite during diagenesis, low-grade regional metamorphism, and hydrothermal alteration // *Econ. Geol.* 2009. V. 104. P. 1143-1168.
- Srodon J., Morgan D.J., Eslinger E. V. et al.* Chemistry of illite-smectite and end-member illite // *Clays and Clay Miner.* 1986. V. 34. P. 368-378.
- Staudigel H., Hart S. R.* Alteration of basaltic glass: mechanisms and significance for the oceanic crust-seawater budget // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1983. V. 47. P. 337-350.
- Thomas H. V., Large R. R., Bull S. W. et al.* Pyrite and pyrrhotite textures and composition in sediments, laminated quartz veins, and reefs at Bendigo gold mine, Australia: insights for ore genesis // *Econ. Geol.* 2011. V. 106. P. 1-31.
- Utzmann A., Hansteen T., Schmincke H.-U.* Trace element mobility during sub-seafloor alteration of basaltic glass from Ocean Drilling Program site 953 (off Gran Canaria) // *Int. J. Earth Sci.* 2002. V. 91. P. 661-679.
- Valle N., Verney-Carron A., Sterpenich J. et al.* Elemental and isotopic (Si and O) tracing of glass alteration mechanisms // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74. P. 3412-3430.
- Velde B., Medhioub M.* Approach to chemical equilibrium in diagenetic chlorites // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1988. V. 98. P. 122-127.
- Vikentyev I. V., Belogub E. V., Novoselov K. A., Moloshag V. P.* Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. Ore geology // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 85. P. 30-63.
- Wilson S. A., Ridley W. I., Koenig A. E.* Development of sulphide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 406-409.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF PYRITE NODULES OF SULFIDE TURBIDITES FROM THE TALGAN Cu–Zn MASSIVE SULFIDE DEPOSIT (SOUTH URALS)

N. R. Aypova^{1,2,*}, V. V. Maslennikov^{1,2}, D. A. Artemyev^{1,2}, I. A. Blinov¹

¹ Institute of Mineralogy of SU FSC MG UB RAS,
Miass, 456317 Russia

² South Ural State University,
Lenin prospect 76, Chelyabinsk, 454080 Russia

*E-mail: aypova@mineralogy.ru

Received June 19, 2018

Pyrite nodules were found in thin-layered sulfide ores localized at the flanks of the Talgan Cu–Zn massive sulfide deposit (South Urals). The nodules consist of (1) an inner core of microgranular pyrite with inclusions of authigenic sulfides and host rock minerals, (2) an intermediate zone of anhedral and subhedral pyrite metacrystals, (3) an outer zone formed by parallel subhedral pyrite crystals and (4) dioctahedral chlorite rimming the pyrite crystals of zone 3. Each zone exhibits specific trace element association, which is identified using LA ICP-MS micromapping. The trace element content of pyrite significantly (by 1–3 orders of magnitude) decreases in a range of microgranular pyrite of the core → an- and subhedral pyrite crystals of the intermediate zone → subhedral pyrite crystals of the outer zone (average values, ppm): 13106–9 Zn, 24100–1783 Pb, 1323–134 As, 1027–1.81 Co, 456–4 Ni, 390–38 Ag, 0.1–0.01 Au, 55–0.6 Te, 9.8–0.6 Bi. The subhedral pyrite crystals of the outer zone are enriched (ppm, up to) in Cu (8367), Sb (1627) and Mn (734) relative to microgranular pyrite of the core. The extremely high trace element contents are related to the inclusions of authigenic chalcopyrite, sphalerite, fahlore, gold and silver minerals. The host rock components of the nodules include quartz, calcite, chlorite, illite and REE minerals. The ore clasts of distal sulfide turbidites mixed with hyaloclastites, which were altered during dia- and anadiagenesis, were the source of ore material for the nodules.

Keywords: pyrite nodules, trace elements, LA-ICP-MS micromapping, massive sulfide, Urals.

DOI: 10.31857/S0024-497X20196518-539