

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

МИНЕРАЛЫ НАДГРУППЫ АЛУНИТА В СЛОИСТЫХ КОЛЧЕДАННЫХ РУДАХ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЯМАН-КАСЫ, ЮЖНЫЙ УРАЛ: МОРФОЛОГИЯ,
АССОЦИАЦИИ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ© 2023 г. Н. П. Сафина¹, *, В. А. Котляров¹, И. А. Блинов¹

¹Южно-Уральский федеральный научный центр
минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии,
территория Ильменский Заповедник, 1, корп. 1, Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия
*e-mail: natali.safina2015@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.08.2021 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 22.05.2023 г.

В статье описаны находки минералов надгруппы алунита: крадаллита, гинсдалита и алунита в гематит-содержащих тонкослоистых колчеданных рудах с повышенными суммарными содержаниями РЗЭ (до 110 г/т). Крадаллит образует удлинённые агрегаты (размером до 120 мкм) с ритмично-зональным строением и неравномерным распределением в них РЗЭ. Реже встречаются сферолитовые агрегаты (размером до 120 мкм) в ассоциации с алунитом, кварцем, хлоритом и гематитом. Главная особенность крадаллита – высокие содержания Pb (7–19 мас. % PbO). Отдельные зерна крадаллита содержат (мас. %): до 1.84 La₂O₃, до 1.03 Ce₂O₃, 0.85–1.73 Nd₂O₃, 0.39–0.54 Pr₂O₃, а также 0.52–2.70 BaO, 0.99–2.50 SrO, 0.34–0.55 UO₂, 0.30–0.69 ThO₂ и 0.32–0.57 CuO. Гинсдалит и алунит в виде сферолитов размером до 30 мкм и пластинчатых агрегатов размером до 20–30 мкм в длину встречаются в интерстициях халькопирита, барита. В химическом составе алунита и гинсдалита установлена примесь V₂O₅ (до 0.3 и 0.1 мас. %, соответственно). Образование минералов рассматривается как результат мобилизации компонентов из гиалокластов и рудокластов в присутствии фосфора, поступающего из биогенного вещества, при формировании поздней кварц-гематитовой ассоциации.

Ключевые слова: надгруппа алунита, Pb, РЗЭ, слоистые руды, месторождение Яман-Касы, Южный Урал

DOI: 10.31857/S0869605523060047, EDN: HNIJVR

Слоистые обломочные руды, широко распространенные на флангах колчеданных залежей, характеризуются повышенными содержаниями литофильных элементов, включая редкоземельные и радиоактивные (U, Th) элементы (Масленников, 2006; Сафина, Масленников, 2009; Масленников и др., 2014; Аюпова и др., 2019; Maslennikov et al., 2019). Как правило, источником этих элементов является примесный гиалокластический материал, а минералами-концентраторами – аутигенные карбонаты, фторкарбонаты и фосфаты.

На месторождении Яман-Касы в гематитсодержащих слоистых колчеданных рудах обнаружены минералы надгруппы алунита. Ранее нами были рассмотрены единичные находки минералов этой надгруппы в составе алевро-песчаных руд (Сафина и др., 2019). В настоящей работе описаны многочисленные находки минералов надгруппы алунита в хлорит-кварц-гематитовых породах, которые ритмично чередуются с граве-

лито-песчаными и алевро-песчаными рудами. Они состоят из полностью окисленных рудокластов; гематитизированных, хлоритизированных и окварцованных гиалокластов; кристаллов аутигенного пирита, халькопирита, сфалерита, магнетита и барита в кварц-хлорит-гематитовой массе. Находки минералов надгруппы алунита приурочены как к сульфидам, так и нерудной массе. Высокие содержания Pb, присутствие примесей редкоземельных элементов (РЗЭ), Th, U, Ba, Sr, Cu обнаружены в крандаллите (группа плюмбогуммита). Наряду с крандаллитом были найдены гинсдалит (группа бедантита) и алунит (группа алунита). Цель настоящего исследования – характеристика минералов надгруппы алунита из тонкослоистых колчеданных руд месторождения Яман-Касы.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Яман-Касинское медно-цинково-колчеданное месторождение входит в состав Медногорского рудного района, который расположен на западном склоне Южного Урала в пределах Центрально-Уральского поднятия (Медноколчеданные..., 1985).

Рудовмещающей структурой является Блявинская синформа овальной формы поперечником около 10 км. В ней тектонически совмещены осадочные и вулканогенные серии, представленные различными толщами пород со стратиграфическим диапазоном ордовик–карбон (Рязанцев и др., 2008). В ядре Блявинской синформы располагаются отложения баулусской свиты (верхний ордовик), представленные эффузивами кислого, основного и среднего состава. К разрезу баулусской свиты приурочена рудная залежь месторождения Яман-Касы. Руды находятся в переходной части разреза от нижней базальт-андезит-риодацитовый толщи (мощность до 1000 м) к верхней базальтовой толще (мощность от 50 до 200 м).

Месторождение представлено линзовидной залежью длиной до 250 м и мощностью в центральной части 30–40 м. Ядерную часть сульфидного холма составляют массивные медно-цинково-колчеданные руды с реликтами труб черных курильщиков и оруденелых червей (Масленников, 2006; Масленникова, Масленников, 2007). В кровле и на флангах рудной залежи распространены брекчии колломорфных и массивных руд с признаками растрескивания и подводного разрушения. С удалением от сульфидного холма элювиальные рудные брекчии сменяются коллювиальными, а затем – мелкообломочными сульфидными песчаниками с градиционной слоистостью, тонкослоистыми алевро-песчаными разностями. В этом направлении возрастает объем новообразованных сульфидов (псевдоморфный халькопирит и сфалерит, эвгедральные кристаллы пирита) и гиалокластического материала, уменьшается объем рудокластов с колломорфным, тонкозернистым, зональным и фрамбоидальным строением (Сафина, Масленников, 2009).

Тонкие слои (мощностью до 2 см), богатые халькопиритом, сфалеритом и гематитом, переслаиваются с гравелито-песчаными рудами, апосульфидными хлорит-кварц-гематитовыми породами (госсанитами) – продуктами субмаринного окисления тонкообломочных сульфидных слоев (Теленков, Масленников, 1995) и реже хлоритизированными гиалокластитами (хлоритолитами) в составе ритмично-слоистой пачки мощностью 4 м на южной выклинке рудной залежи. В интенсивно преобразованных гематитсодержащих алевро-песчаных рудах нами обнаружены минералы надгруппы алунита (плюмбогуммит, крандаллит, гинсдалит, алунит) с переменным соотношением Ca и Pb и примесями Pb, Si, Fe, Ba, Cu и Zn (Сафина и др., 2019). Эти минералы не типичны для зон субмаринного окисления колчеданных месторождений. Свинцовые (гинсдалит и плюмбогуммит) и кальциевые (крандаллит) члены надгруппы алунита концентрируются в гематитсодержащих халькопирит-пиритовых разновидностях тонкослоистых руд, тогда как калиевые (алунит), находятся в сфалерит-халькопирит-

товых слоях, ассоциирующих с хлоритолитами. Апатит присутствует в виде зерен размером до 10 мкм среди кварц-хлоритовой матрицы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материал, описанный в данной работе, собран в карьере месторождения в 2003–2005 гг. Из образцов были изготовлены аншлифы для минераграфических и рентгено-спектральных исследований.

Основные методы, использованные в настоящей работе – оптическая и растровая электронная микроскопия. Оптические исследования проведены на микроскопе Olympus BX 51 с цифровой приставкой для микрофотографирования. Морфология минералов и их химический состав определены на электронном сканирующем микроскопе РЭММА-202М с ЭДС LZ-5 Link с Si-Li-детектором (аналитик В.А. Котляров). Диаметр пучка 3 мкм, ток 15 нА, ускоряющее напряжение 20–30 кВ. Время набора спектров 120 с. Для достоверного химического состава отдельных минералов, в том числе, определения содержаний РЗЭ, проведены дополнительные исследования на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL-733 с рентгеновским волновым спектрометром. Диаметр пучка 1–2 мкм, ток 20 нА, ускоряющее напряжение 20 кВ. Время набора спектра 10 с. Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и стандарты: Si (K α , SiO $_2$), Al (K α , ZnAl $_2$ O $_4$), Fe (K α , Fe $_2$ O $_3$), Ca и P (K α , апатит), K (K α , микроклин), Ba (L α , BaSO $_4$), Sr (L α , CELEST), Ce (L α , CeO $_2$), La (L α , LaF $_3$ -f), Pr (L β , PrP $_5$ O $_{14}$), Nd (L α , NdP $_5$ O $_{14}$), Sm (L α , SmP $_5$ O $_{14}$), Pb (L α , PbTiO $_3$), S (K α , CELEST), U (M α , UO $_2$), Th (M α , ThO $_2$), V и Cu (K α , Cu $_5$ (VO $_4$) $_2$ (OH) $_4$), Zn (K α , ZnO). Содержание H $_2$ O прямым методом не определялось.

Рентгенофазовый анализ проб гранулометрических разновидностей обломочных руд выполнен на дифрактометре SHIMADZUXRD-6000, Cu-анод, графитовый монохроматор; расчет содержаний проведен в программном продукте SIROQUANTV4 (аналитики П.В. Хворов, Е.В. Зенович). Валовые содержание РЗЭ, U, Th были определены с помощью ИСП-МС анализа на приборе Agilent 7700x (аналитик К.А. Филиппова) в пробах после разложения в смеси кислот.

СЛОИСТЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ РУДЫ

Слоистые руды месторождения Яман-Касы представляют собой чередование гравелито-песчаных, алевро-песчаных сульфидных руд и хлорит-кварц-гематитовых пород (рис. 1, а, б). Минеральный состав разновидностей обломочных руд и пород отражен в табл. 1. В ряду от гравелито-песчаных руд к хлорит-кварц-гематитовым породам постепенно снижается количество сульфидной составляющей, возрастает количество кварца и гематита.

Гравелито-песчаные сульфидные руды сложены угловатыми обломками пирита, марказита, халькопирита, сфалерита в разных соотношениях и размером от первых мм до 2 см. Их количество может составлять 90%. Цемент обломочных руд кварцевый (10–20%). Мощность слоев достигает 10 см. Границы между слоями волнистые, за счет продавливания обломков руды в нижележащий слой.

В алевро-песчаных рудах количество сульфидной составляющей снижается до 50%, но при этом возрастает роль кварца (44–47%) и гематита (до 7%). Микроскопические наблюдения показывают, что обломки пирита, марказита, халькопирита и сфалерита, а также псевдоморфного халькопирита интенсивно замещаются гематитом, хлоритом и кварцем. Мощность слоев может достигать 2 см. В их кровле преобладают кристаллы пирита и диагенетический халькопирит с включениями акцессорных минералов (галенита, алтанта, самородного золота и самородной сурьмы), замещаемые хлоритом, гематитом и кварцем. Установлены две морфологические разновидности гемати-

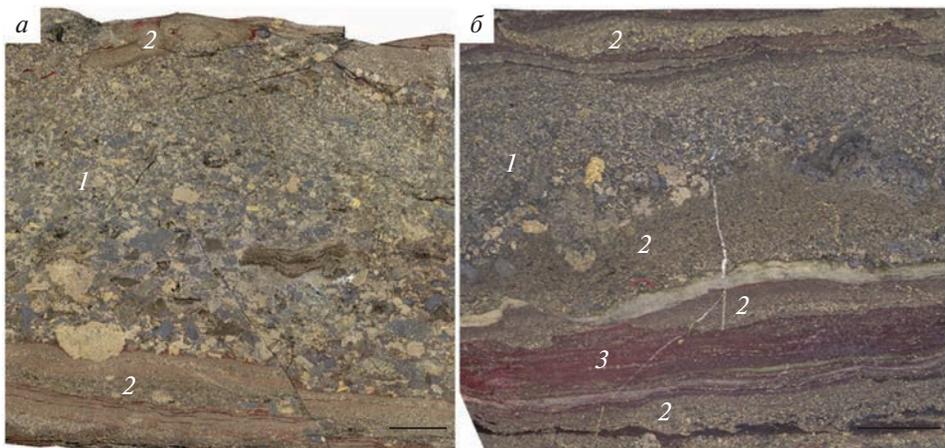


Рис. 1. Слоистые руды месторождения Яман-Касы. *a–б* – переслаивание гравелито-песчаных сульфидных руд (1) с гематитсодержащими алевро-песчаными рудами (2) и хлорит-кварц-гематитовыми породами (3). Длина линейки 1 см.

Fig. 1. Layered ores of the Yaman-Kasy deposit. *a–b* – intercalation of gravel–sandy sulfide ores (1) with hematite-bearing silty-sandy ores (2) and chlorite-quartz-hematite rocks (3). Scale bar is 1 cm.

та: сростки облаковидного гематита-1 с кварцем и хлоритом в нерудной массе и кристаллические агрегаты пластинчатого гематита-2, приуроченного, преимущественно, к халькопириту. Халькопирит сростается с пластинчатыми агрегатами хлорита, в которых сосредоточены сферолиты гинсдалита (Сафина и др., 2019). В цементирующей матрице в ассоциации с хлоритом и кварцем присутствуют удлиненные сростки плюмбогуммита и крандаллита размером не более 15 мкм.

В *хлорит-кварц-гематитовых породах* содержание сульфидной минерализации, по сравнению с гравелито-песчаными и алевро-песчаными рудами, снижается и составляет 20–30%. Наоборот, возрастает количество кварца (до 55%), гематита (до 24%) и барита (до 5%). Мощность слоев может изменяться от первых мм до 1 см. Микроскопическими исследованиями установлено, что в составе хлорит-кварц-гематитовых пород, помимо новообразованных кристаллов пирита, халькопирита, сфалерита, ге-

Таблица 1. Минеральный состав (%) обломочных руд месторождения Яман-Касы
Table 1. Mineral composition (%) of clastic ores of the Yaman-Kasy deposit

Порода	Пирит	Марказит	Сфалерит	Халькопирит	Галенит	Кварц	Магнетит	Гематит	Барит
Хлорит-кварц-гематитовая	11	6	2	2	–	55	3	16	5
	22	12	4	7	–	31	–	24	–
Алевро-песчаная	22	9	12	6	1	44	2	4	–
	24	12	8	7	–	45	3	1	–
	17	8	12	7	1	46	2	7	–
	16	9	11	9	1	47	2	5	–
Гравелито-песчаная	38	15	25	12	–	10	–	–	–
	28	16	22	5	–	19	2	–	7

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) аксессуарных минералов из хлорит-кварц-гематитовых пород**Table 2.** Chemical composition (wt %) of accessory minerals

Номер образца	Минерал	Te	Bi	Au	Ag	Pb	S	Сумма	Кристаллохимическая формула
1	Теллуровисмутит	47.67	52.33	—	—	—	—	100.00	$\text{Bi}_{2.02}\text{Te}_{3.00}$
2		47.59	51.76	—	—	—	—	99.35	$\text{Bi}_{1.99}\text{Te}_{3.00}$
3		47.12	47.62	—	—	4.36	—	99.10	$\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.17}\text{Te}_{3.00}$
4	Самородное золото	—	—	81.64	18.36	—	—	100.00	$\text{Au}_{0.71}\text{Ag}_{0.29}$
5		—	—	80.16	18.29	—	—	99.02	$\text{Au}_{0.71}\text{Ag}_{0.29}$
6	Галенит	—	—	—	—	85.34	12.20	99.70	$\text{Pb}_{1.00}\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07}$
7		—	—	—	—	85.87	13.59	100.05	$\text{Pb}_{1.00}\text{Fe}_{0.02}\text{S}_{1.02}$

Примечание. Прочерк — элемент не обнаружен. Анализы № 5 и 7 содержат 0.57 мас. % Cu и 0.59 мас. % Fe, соответственно. В анализе № 6 обнаружена примесь Se (2.16 мас. %), в анализе № 7 — примесь Fe (0.59 мас. %). Формулы минералов рассчитаны на сумму атомов, равную пяти (теллуровисмутит), одному (самородное золото), двум (галенит).

матита-1 и 2, гематитизированных и окварцованных гиалокластов, присутствуют конкреции размером до 70 мкм, которые сложены тонкими сростками пирита, халькопирита, гематита-1, кварца и хлорита (рис. 2, а, б). В промежуточной зоне конкреций сохраняются реликтовые включения халькопирита и пирита, в центральной части и кайме концентрируется гематит-2. Также пирит и халькопирит замещают трубчатые организмы, для которых характерна эллипсоидная форма с концентрически-зональным строением (рис. 2, в). Размер поперечных сечений трубок достигает 100–150 мкм и более в продольном сечении. Центральную часть трубок заполняет кварц, реже сульфиды. Наряду с новообразованными кристаллами пирита, встречены фрамбоиды пирита, которые ассоциируют с халькопиритом и гематитом (рис. 2, г). Ковеллин и халькозин образуют каймы вокруг зерен халькопирита. Часто халькопирит образует сростки с хлоритом и гематитом (рис. 2, д, е). К сросткам халькопирита и хлорита приурочены сферолиты крандаллита и алунита. Состав хлорита соответствуют железисто-магнезиальному шамозиту (FeO 27.04–30.24 мас. %, MgO 8.12–10.23 мас. %). Температура образования хлорита, рассчитанная по хлоритовому геотермометру (Котельникова и др., 2012), составляет 170–190 °С. В цементирующей нерудной матрице помимо хлорита, присутствуют гематит, кварц и барит. Именно в ассоциации с этими минералами обнаружены обособления крандаллита. К кварцу приурочены редкие скопления кристаллов барита размером до 10 мкм. Содержание Sr в барите достигает 2.5 мас. %. Отмечаются сростки барита и хлорита, содержащие включения гинсдалита и, предположительно, алтаита (рис. 3, а).

Из редких аутигенных рудных минералов в хлорит-кварц-гематитовых породах были обнаружены самородное золото, теллуровисмутит, алтаит и галенит спрimesью Se (2.16 мас. %) в виде сростков с магнетитом, халькопиритом в хлорит-гематит-кварцевой массе или включений в пирите (рис. 3, б–е). Размер зерен минералов составляет не более 10 мкм. Галенит помимо включений в пирите и халькопирите образует редкие гипидиоморфные кристаллы без примеси Se размером до 15 мкм среди алунита (рис. 3, б). Химический состав теллуровисмутита, самородного золота и галенита приведен в табл. 2.

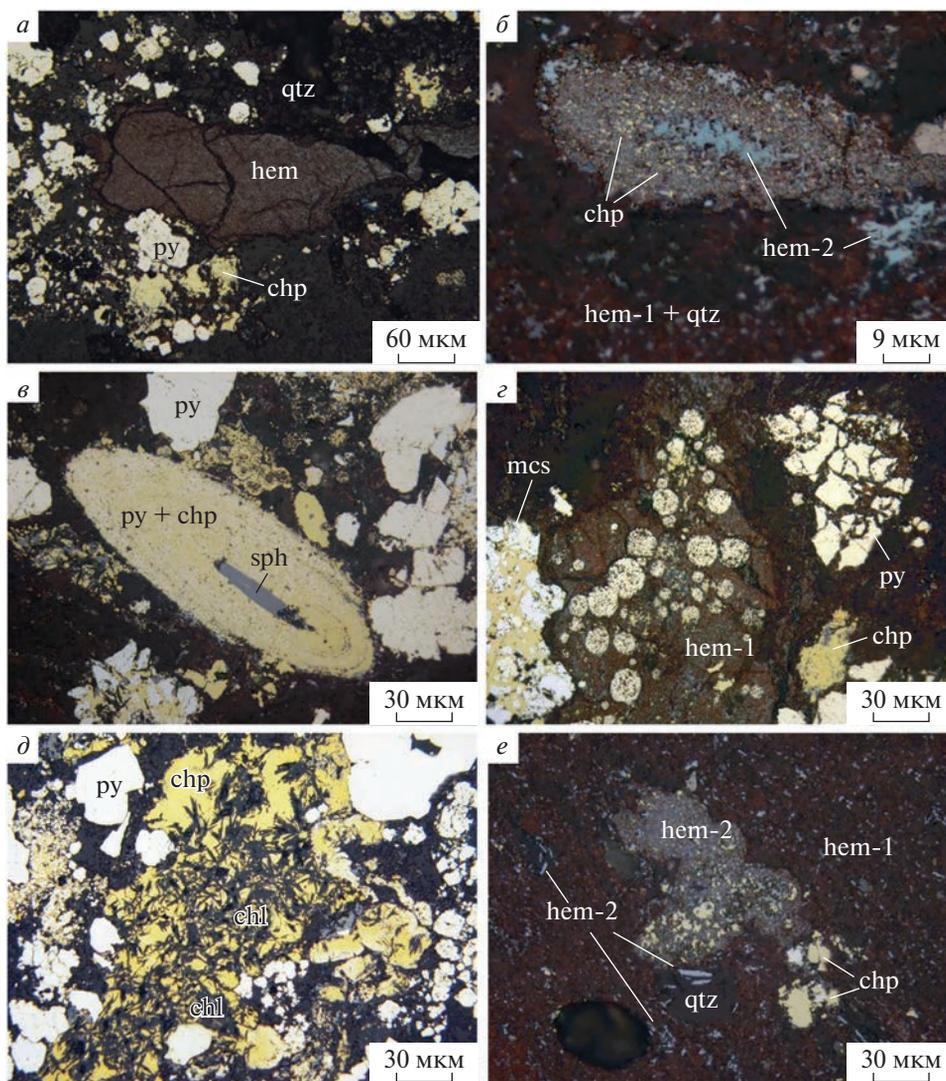


Рис. 2. Взаимоотношения минералов в хлорит-кварц-гематитовых породах месторождения Яман-Касы. *a* – гематитизированные (hem) и окварцованные обломки пород среди кристаллов пирита (py) и халькопирита (chp) в кварце (qtz); *б* – замещение сульфидной конкреции гематитом-1, кварцем и гематитом-2; *в* – эллипсоидная псевдоморфоза сульфидов (пирит, халькопирит, сфалерит (sph)) по трубчатому организму среди сульфидов в кварц-гематитовой матрице; *г* – фрамбоиды пирита, кристаллы халькопирита и пирита, сегрегации марказита (mcs) и халькопирита среди микрозернистого гематита-1; *д* – ассоциация халькопирита с хлоритом (chl), содержащим алунит и крадаллит; *е* – ассоциация халькопирита гематитом-1, -2 и кварцем. Изображения в отраженном свете.

Fig. 2. Inter relationships of minerals in chlorite-quartz-hematite rocks of the Yaman-Kasy deposit. *a* – hematitized (hem) and silicified rock fragments among newly formed crystals of pyrite (py) and chalcopyrite (chp) in quartz matrix (qtz); *б* – replacement of sulfide nodules by hematite-2, quartz and hematite-1; *в* – ellipsoid pseudomorphosis of sulfides (pyrite, chalcopyrite, sphalerite (sph)) after tubular organism among sulfides in quartz-hematite matrix; *г* – pyrite framboids, crystals of chalcopyrite and pyrite, segregations of marcasite (mcs) and chalcopyrite among hematite-1; *д* – assemblage of chalcopyrite and chlorite (chl) containing alunite and crandallite; *е* – assemblage of chalcopyrite and hematite-1, -2 and quartz. Reflected light.

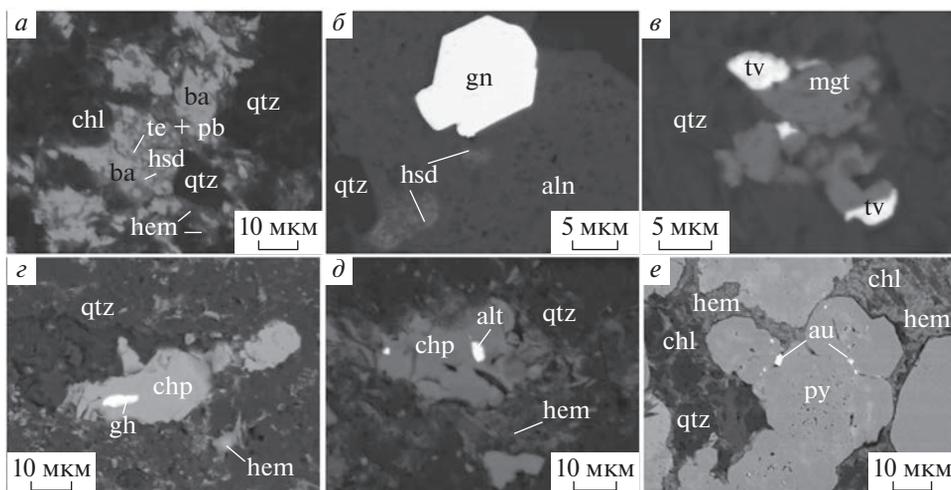


Рис. 3. Акцессорные минералы в хлорит-кварц-гематитовых породах месторождения Яман-Касы. *a* – алтаит (?) (te + pb) и гинсдалит (hsd) в барите (ba) в ассоциации с хлоритом (chl), гематитом (hem) и кварцем (qtz); *б* – кристалл галенита (gn) среди пористой массы алунита (aln) с реликтами сфероидов гинсдалита и кварцем; *в* – теллуовисмутит (tv) в сростании с магнетитом (mgt) в кварце; *г*, *д* – кристаллы халькопирита (chp) с включениями галенита (*г*) и алтаита (alt) (*д*) в кварц-гематитовой матрице; *е* – включения самородного золота (au) в пирите в окружении хлорита, кварца и гематита. СЭМ-фото.

Fig. 3. Accessory minerals in chlorite-quartz-hematite rocks of the Yaman-Kasy deposit. *a* – altaite (?) (te + pb) and hinsdalite (hsd) in barite (ba) in association with chlorite (chl), hematite (hem) and quartz (qtz); *б* – galena crystal (gn) among alunite (aln) with relics of hinsdalite and quartz; *в* – tellurobismuthite (tv) intergrown with magnetite (mgt) in quartz; *г*, *д* – chalcopyrite crystals (chp) with inclusion of galena (*г*) and altaite (alt) (*д*) in the quartz-hematite matrix; *е* – inclusions of native gold (au) in pyrite surrounded by chlorite, quartz and hematite. SEM images.

МИНЕРАЛЫ НАДГРУППЫ АЛУНИТА

Морфология и ассоциации. Наблюдаемые минералы представлены несколькими морфологическими разновидностями, относящимися к разным минеральным ассоциациям.

Крандаллит наиболее широко распространен в хлорит-кварц-гематитовой массе в промежутках между зернами сульфидов и реже встречается в интерстициях сфалерит-пирит-халькопиритовых агрегатов (рис. 4, *а–з*). Минерал образует: (1) сростки сферидальных зерен размером до 100 мкм (рис. 4, *а–в*), (2) отдельные сферолиты, характеризующиеся концентрически-зональным или микроглобулярным внутренним строением и размером не более 20 мкм (рис. 4, *в–г*), (3) удлиненные агрегаты с ритмичным строением (рис. 4, *д–ж*).

Наиболее крупные (до 100 мкм) сростки сферолитов характеризуются зональным строением (рис. 4, *б*). В отдельных сферолитах между округлым центром и каймой отмечаются включения гематита, галенита размером до 5 мкм (рис. 4, *г*). В корродированных сфалерит-пирит-халькопиритовых агрегатах сферолиты крандаллита размером до 7 мкм находятся в сростании со сферолитами алунита и поздним кварцем (рис. 4, *в*).

Удлиненные агрегаты крандаллита размером до 120 мкм по удлинению и до 25 мкм по ширине (рис. 4, *д–ж*) характеризуются зональным строением. В обратно-рассеянных электронах отмечается ритмичное чередование светло- и темноокрашенных зон (рис. 4, *ж*). Местами темные зоны очень тонкие (1–2 мкм), что затрудняет их анализ. Границы между зонами четкие, а контуры чаще всего волнистые. При большом увели-

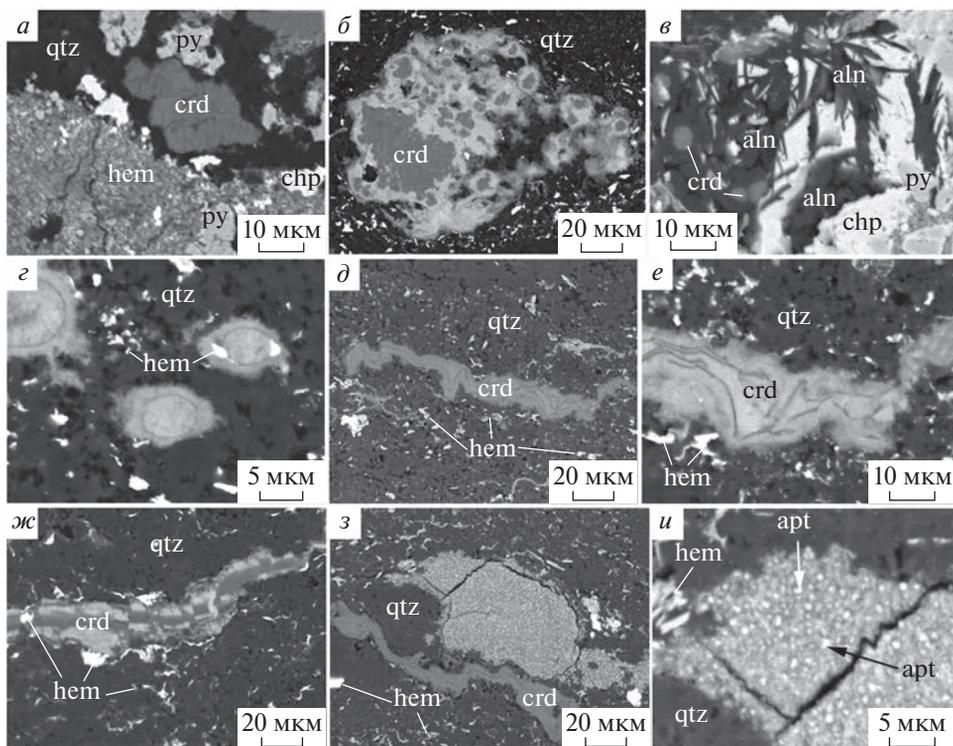


Рис. 4. Морфологические разновидности крадаллита и alunита в хлорит-кварц-гематитовых породах месторождения Яман-Касы. *a* – сферолитовые агрегаты крадаллита (crd) в кварце (qtz) и в ассоциации с пиритом (py), халькопиритом (chp) и гематитом (hem); *b* – неоднородные по составу сферолитовые агрегаты крадаллита; *v* – сростки сферолитов alunита (aln) и крадаллита, пластинчатые кристаллы alunита в пирите, замещенном халькопиритом и гематитом; *z* – сферолиты крадаллита с включениями гематита; *d–e* – удлиненные ритмично-зональные агрегаты крадаллита в кварц-гематитовой матрице; *ж* – ритмично-зональные и трещиноватые агрегаты крадаллита с включениями гематита; *з* – трещиноватые обломки гематитизированные и окварцованные (в центре снимка) и удлиненные агрегаты крадаллита; *u* – деталь снимка *з*. Мельчайшие включения апатита (?) (apt) в гематитизированном и окварцованном обособлении. СЭМ-фото.

Fig. 4. Morphological types of crandallite and alunite in chlorite-quartz-hematite rocks of the Yaman-Kasy deposit. *a* – spherulites aggregates of crandallite (crd) in quartz (qtz) and in association with sulfides (gray); *b* – reniform crandallite aggregates of heterogeneous composition; *v* – intergrowths of spherulites of alunite (aln) and crandallite, lamellar alunite crystals in pyrite (py) replaced by chalcopyrite (chp) and hematite (hem); *z* – spherulites of crandallite with hematite inclusions in quartz; *d–e* – elongated rhythmically zoned crandallite aggregates in quartz-hematite matrix; *ж* – zoned and fractured crandallite aggregates with hematite inclusions; *з* – fragments of fractured hematitized rocks (in the center of the image) and elongated crandallite aggregates in hematite-quartz matrix; *u* – detail of the image *з*. The smallest inclusions of apatite (?) (apt) in hematitized and silicified segregation. SEM images.

чении в составе светлоокрашенных зон просматриваются сферолиты размером до 7–10 мкм, которые нарастают на темные зоны. Вблизи удлиненных агрегатов крадаллита встречаются самостоятельные обособления подобных сферолитов. Иногда удлиненные агрегаты крадаллита разбиты трещинами, залеченные этим же минералом светлой окраски, кварцем, гематитом или галенитом (рис. 4, *ж*). Гематит также развивается вокруг обособлений крадаллита, формируя каймы обрастания.

В ассоциации с агрегатами крандаллита встречены гематитизированные и окварцованные обособления с мельчайшими (первые микрометры) включениями Р- и Са-содержащих фаз (апатит?) (рис. 4, з–и). Такие включения равномерно располагаются по поверхности обособлений. Их контуры заливчатые за счет замещения кварцем и гематитом. Трещины также выполнены кварцем.

Гинсдалит приурочен к зернам барита или алунита в хлорит-кварц-гематитовой массе. Минерал формирует ксеноморфные выделения размером до 10 мкм в сростках с гематитом, хлоритом и редким алтаитом в барите (рис. 3, а). Вторая разновидность – сферолиты – обнаружена в пористой массе алунита вблизи гипидиоморфных кристаллов галенита и кварца размером до 15 мкм (рис. 3, б). Сферолиты гинсдалита размером не более 10 мкм интенсивно замещаются алунитом, сохраняя при этом реликты первичного радиально-лучистого строения.

Алунит обнаружен в интерстициях агрегатов сфалерит-халькопирит-пиритового состава в виде сферолитов размером до 15 мкм и пластинчатых агрегатов размером до 20 мкм по удлинению и 5–7 мкм по ширине (рис. 4, б). Сферолиты алунита находятся в сростании со сферолитами крандаллита, хлоритом, гематитом и кварцем. Зерна имеют вытянутую и участками сдавленную форму. Также алунит отмечается в виде пористых ксеноморфных зерен размером до 250 мкм в хлорит-кварц-гематитовой массе. В ассоциации с алунитом обнаружены гинсдалит, галенит и кварц (рис. 3, б).

Химический состав. В изученных хлорит-кварц-гематитовых породах установлены минералы со следующими характеристиками: (1) преобладанием фосфора над серой и переменным соотношением Pb/Ca, которые по преобладающему минералу можно формально отнести к крандаллиту, вудхаузиту, гинсдалиту или плюмбогуммиту, и (2) преобладанием серы над фосфором и значительным присутствием калия, что позволяет формально отнести их к алуниту.

Полученные анализы минералов не всегда удовлетворительно пересчитываются на формулу, обнаруживая систематическое завышение содержаний катионов и занижение – анионообразующих элементов (серы, фосфора). Это обусловлено мелкими размерами зерен, наличием микроворостков окружающих минералов и вынужденно большим временем измерений, необходимым для учета всех элементов, входящих в состав минералов. Тем не менее, удалось выделить анализы, максимально соответствующие составу минералов надгруппы алунита. В табл. 3 приведена выборка анализов, отражающих вариации химического состава крандаллита, гинсдалита и алунита.

В составе сферолитов крандаллита, распространенных в хлорит-кварц-гематитовой матрице, установлены высокие содержания PbO (17–19 мас. %, Pb 0.41–0.51 к.ф.), присутствие примесей ThO₂ (0.30–0.41 мас. %, Th 0.01 к.ф.) и UO₂ (0.34–0.55 мас. %, U 0.01 к.ф.). Сферолиты крандаллита из интерстиций сульфидных агрегатов отличаются повышенными содержаниями SO₃ (16.39–16.83 мас. %, S 0.86–0.89 к.ф.), пониженными – P₂O₅ (до 17.14 мас. %, P до 1.03 к.ф.) и отсутствием BaO (табл. 3, ан. 1). Количество примесей K, Fe, Sr, Cu достигают 0.1 к.ф. и, в единичных случаях, повышаются до 0.18 к.ф. Содержание Ce₂O₃ колеблется от 0.32 до 0.38 мас. % (Ce 0.01 к.ф.).

В составе удлинённых агрегатов крандаллита, в отличие от сферолитов, отмечаются повышенные содержания P₂O₅ (до 22 мас. %), широкие вариации содержаний PbO (от 7.52 до 16.67 мас. %, Pb 0.17–0.40 к.ф.) (табл. 3, ан. 2–7, всего получено 22 анализа). Вариации содержаний элемента связаны с ритмично-зональным строением агрегатов крандаллита (рис. 4, е–ж). Чередующиеся зоны отличаются по содержаниям Pb. Количество примесей K, Fe, Cu, Sr, Ba достигают 0.11 к.ф. Только в этой разновидности установлено присутствие устойчивых примесей РЗЭ (мас. %): La₂O₃ до 1.84 (La до 0.06 к.ф.), Ce₂O₃ до 1.03 (Ce до 0.03 к.ф.), Nd₂O₃ от 0.85 до 1.73 (Nd от 0.03 до 0.06 к.ф.), Pr₂O₃ от 0.39 до 0.54 (Pr от 0.01 до 0.02 к.ф.), а также ThO₂ от 0.33 до 0.69 (Th 0.01 к.ф.). В некоторых составах суммарное содержание РЗЭ (La + Nd) достигает 0.09 к.ф. Рас-

Таблица 3. Химический состав (мас. %) минералов надгруппы алунита
Table 3. Chemical composition (wt %) of minerals of the alunit supergroup

Номер образца	Минерал	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO	SrO	BaO	PbO	SiO ₂	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	ThO ₂	Сумма*
1	Крандаллит	33.28	16.39	17.14	1.78	6.39	1.73	1.87	1.34	—	11.67	1.26	0.32	—	—	93.17
2		31.23	5.57	21.74	0.31	7.39	0.83	0.46	1.60	1.89	8.10	2.25	0.45	0.51	0.03	82.36
3		31.46	6.28	21.48	0.40	7.47	1.01	—	1.69	1.57	9.76	1.42	0.14	0.56	—	83.24
4		30.32	5.74	19.39	0.36	5.90	0.97	—	1.14	1.61	13.62	2.37	0.52	—	—	81.84
5		33.12	6.79	20.13	0.43	6.47	1.07	—	1.58	2.04	12.56	3.69	0.44	—	—	88.32
6		30.71	6.25	19.01	0.37	5.74	0.88	0.32	1.53	1.75	15.63	3.85	—	0.35	—	86.40
7		30.58	7.08	21.86	0.44	7.49	1.81	—	2.40	1.51	7.52	0.74	0.51	0.45	—	82.39
8	Гинсдалит	23.70	16.48	14.08	0.73	3.80	3.93	2.12	—	1.02	20.23	—	—	—	—	86.09
9		26.29	17.62	12.00	1.28	2.94	1.47	0.35	—	0.93	22.55	—	—	—	—	80.45
10	Алунит	38.28	32.58	8.56	6.80	3.62	1.48	1.31	0.51	—	—	1.33	—	—	—	94.79
Кристаллохимические формулы																
1	Крандаллит	(Ca _{0,49} Pb _{0,22} K _{0,16} Sr _{0,06} Ce _{0,01} Σ _{0,94} (Al _{2,79} Cu _{0,10} Fe _{0,09} Σ _{2,99} [(PO ₄) _{1,03} (SO ₄) _{0,88} (SiO ₄) _{0,09}])Σ _{2,00} (OH) _{6,00}														
2		(Ca _{0,64} Pb _{0,18} Sr _{0,07} Ba _{0,06} K _{0,03} Ce _{0,01} Nd _{0,01} Σ _{1,01} (Al _{2,96} Fe _{0,05} Cu _{0,03} Σ _{3,04} [(PO ₄) _{1,48} (SO ₄) _{0,34} (SiO ₄) _{0,18}])Σ _{2,00} (OH) _{6,00}														
3		(Ca _{0,66} Pb _{0,22} Sr _{0,08} Ba _{0,05} K _{0,04} Nd _{0,02} Σ _{1,07} (Al _{3,05} Fe _{0,06} Σ _{3,11} [(PO ₄) _{1,50} (SO ₄) _{0,39} (SiO ₄) _{0,12}])Σ _{2,00} (OH) _{6,00}														
4		(Ca _{0,55} Pb _{0,32} Sr _{0,06} Ba _{0,05} K _{0,04} Ce _{0,02} Σ _{1,03} (Al _{3,09} Fe _{0,06} Σ _{3,15} [(PO ₄) _{1,42} (SO ₄) _{0,39} (SiO ₄) _{0,21}])Σ _{2,00} (OH) _{6,00}														
5		(Ca _{0,54} Pb _{0,26} Sr _{0,07} Ba _{0,06} K _{0,04} Ce _{0,01} Σ _{0,99} (Al _{3,02} Fe _{0,06} Σ _{3,08} [(PO ₄) _{1,32} (SO ₄) _{0,39} (SiO ₄) _{0,29}])Σ _{2,00} (OH) _{6,00}														
6		(Ca _{0,50} Pb _{0,34} Sr _{0,07} Ba _{0,06} K _{0,04} Nd _{0,01} Σ _{1,02} (Al _{2,94} Fe _{0,06} Cu _{0,02} Σ _{3,02} [(PO ₄) _{1,31} (SO ₄) _{0,38} (SiO ₄) _{0,31}])Σ _{2,00} (OH) _{6,00}														
7		(Ca _{0,65} Pb _{0,17} Sr _{0,11} K _{0,05} Ba _{0,05} Ce _{0,02} Nd _{0,01} Σ _{1,06} (Al _{2,93} Fe _{0,11} Cu _{0,04} Σ _{3,04} [(PO ₄) _{1,51} (SO ₄) _{0,43} (SiO ₄) _{0,06}])Σ _{2,00} (OH) _{6,00}														
8	Гинсдалит	(Pb _{0,49} Ca _{0,37} K _{0,08} Ba _{0,04} Σ _{0,98} (Al _{2,51} Fe _{0,27} Cu _{0,15} Σ _{2,92} [(PO ₄) _{1,07} (SO ₄) _{0,93}])Σ _{2,00} (OH) _{6,00}														
9		(Pb _{0,57} Ca _{0,30} K _{0,15} Ba _{0,05} Σ _{1,06} (Al _{2,92} Fe _{0,10} Σ _{3,02} [(SO ₄) _{1,04} (PO ₄) _{0,96}])Σ _{2,00} (OH) _{6,00}														
10	Алунит	(K _{0,52} Ca _{0,23} Sr _{0,02} Σ _{0,77} (Al _{2,71} Fe _{0,07} Cu _{0,06} Σ _{2,85} [(SO ₄) _{1,47} (PO ₄) _{0,44} (SiO ₄) _{0,08} (VO ₄) _{0,01}])Σ _{2,00} (OH) _{6,00}														

Примечание. Проверк — элемент не обнаружен. Кристаллохимические формулы рассчитаны на сумму анионов равную 2. * Сумма без учета H₂O. В анализе № 10 установлено присутствие примеси V₂O₅ (0,31 мас. %).

считанная типовая формула минерала, на сумму анионов равную 2, имеет вид: $(\text{Ca}_{0.64}\text{Pb}_{0.18}\text{Sr}_{0.07}\text{Ba}_{0.06}\text{K}_{0.03}\text{Ce}_{0.01}\text{Nd}_{0.01})_{\Sigma 1.01}(\text{Al}_{2.96}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.03})_{\Sigma 3.04}[(\text{PO}_4)_{1.48}(\text{SO}_4)_{0.34}(\text{SiO}_4)_{0.18}]_{\Sigma 2.00}(\text{OH})_{6.00}$. Вариации содержания видообразующих компонентов, указывают на то, что по формальному отношению, по крайней мере, часть индивидов крандаллита содержит значительное количество минала гинсдалита (часто), другая часть – минала вудхаузеита (реже).

Зональность была рассмотрена на примере сростков сферолитов и удлинённых агрегатов крандаллита (рис. 4, б, ж), обнаруженных в хлорит-кварц-гематитовой матрице. В удлинённых агрегатах были проанализированы участки, где ширина разноокрашенных зон превышала 5 мкм. Установлено, что темные фазы обогащены P_2O_5 , Al_2O_3 и CaO , в светлых выше содержания PbO , Fe_2O_3 , K_2O и BaO , а также присутствует Nd_2O_3 . По всей видимости, по мере кристаллизации минерала содержания Pb увеличивалось, а Ca , Al и P – уменьшалось.

В химическом составе гинсдалита установлены следующие вариации содержаний элементов ($n = 5$, мас. %): PbO 20.23–23 (Pb 0.49–0.59 к.ф.), K_2O 0.67–2.94 (K 0.07–0.30 к.ф.), CaO 0.47–3.98 (Ca 0.05–0.41 к.ф.), Fe_2O_3 1.47–4.85 (Fe 0.10–0.34 к.ф.). Содержания примесей Na , Ba , V и Ti не превышают 0.05 к.ф. В единственном анализе содержание примеси BaO достигает 6.85 мас. % (Ba 0.31 к.ф.).

В формулах гинсдалита в позиции первого катиона отмечается большая доля Ca , а в позиции аниона содержания S и P практически равны (табл. 3, ан. 8–9). Это может свидетельствовать о присутствии в составе минерала миналов вудхаузеита, крандаллита. В составе сосуществующего с гинсдалитом барита отмечены примеси PbO (4.05 мас. %) и SrO (0.85 мас. %), в составе хлорита – примеси PbO (2.63 мас. %), BaO (1.76 мас. %) и V_2O_5 (0.51 мас. %).

В составе сферолитов алуниита установлены следующие содержания элементов ($n = 9$, мас. %): Al_2O_3 34.29–38.28, SO_3 29.71–35.04, P_2O_5 7.60–9.59, K_2O 5.81–6.93, CaO 2.85–3.62, SiO_2 0.9–6.87. Содержания примесей Fe , Cu , Sr и V достигают 3.80, 2.76, 0.72 и 0.31 мас. % соответственно.

В целом химические составы крандаллита, гинсдалита и алуниита в хлорит-кварц-гематитовых породах близки к известным находкам данных минералов в алевро-песчаных колчеданных рудах (Сафина и др., 2019), но отличаются от них по набору примесей. Так, в крандаллите отмечается накопление $\text{P}_3\text{Э}$, Cu , Sr и Ba , отсутствие – Zn . Общим является присутствие Pb . В химическом составе гинсдалита отмечены V , Ti , Na , Si и Ba , отсутствуют Cu и Zn . В составе алуниита установлены Ca , Cu , Sr и V , отсутствуют – Pb , Ba и Zn .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Позиция минералов в разновидностях обломочных руд. Наличие обломочных колчеданных руд на флангах месторождений свидетельствует о разрушении холмообразной сульфидной постройки на морском дне с образованием шлейфа рудокластических отложений и преобразованием в условиях субмаринного гипергенеза (Maslennikov et al., 2021). С уменьшением крупности обломочного материала в ряду от брекчий к песчанникам и алевролитам снижается объем обломков первичных руд, возрастает количество аутигенных рудных и нерудных минералов (Сафина, Масленников, 2009). На южном фланге колчеданной залежи месторождения Яман-Касы минералы надгруппы алуниита обнаружены в гематитсодержащих алевро-песчаных колчеданных рудах, которые относятся к интенсивно преобразованным в условиях гальмиролиза и диагенеза рудокластическим отложениям. В их минеральном составе установлено присутствие окисленных рудокластов; гематитизированных, хлоритизированных и окварцованных гиадокластов; псевдоморфоз сульфидов по биогенным остаткам; кристаллов аутиген-

ного пирита, халькопирита, сфалерита, магнетита и барита в тонко-мелкообломочной хлорит-кварц-гематитовой массе.

Крандаллит, гинсдалит, алуни́т установлены в ассоциации с новообразованными сульфидами, хлоритом, баритом, гематитом и кварцем. Ориентированное согласно слоистости расположение удлиненных обособлений крандаллита среди хлорит-кварц-гематитовой массы, признаки деформации (трещины, сдавленная форма сферолитов), свидетельствуют о происхождении минералов в литифицированном осадке на стадии позднего диагенеза.

Особенности минерального состава. Морфологические особенности и минеральные ассоциации минералов надгруппы алуни́та в слоистых рудах месторождения Яман-Касы отличаются от находок, известных в гидротермальных рудах различных генетических типов месторождений, измененных окологорных породах медно-порфириновых месторождений, зонах континентального окисления колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений. Так, в урансодержащих медных рудах месторождения Олимпик-Дэм (Австралия) минералы надгруппы алуни́та формируют субгидральные зональные агрегаты размером до 30–40 мкм (Owen et al., 2019). В гидротермально-измененных породах Cu-Au эпитеpмального месторождения Челопеч (Болгария) распространены таблитчатые зональные кристаллы (размером до 200 мкм), в центре которых находятся включения минералов ряда крандаллит–сванбергит–вудхаузеит, окруженные алуни́том (Georgieva, Velinova, 2012). Аналогичные по строению и составу кристаллы обнаружены в продуктах извержения вулкана Онтаке в Японии (Imura et al., 2019). Секториальная и мозаичная зональность установлена для кристаллов флоренсита Au–P3Э рудопроявлений Приполярного Урала и золоторудных месторождений Бодайбинского района (Репина, 2011; Palenova et al., 2014). В изученных слоистых колчеданных рудах месторождения Яман-Касы зональные кристаллические формы не установлены, а обнаруженные минералы надгруппы алуни́та в виде концентрических и сфероидальных комков, колломорфно-зональных, а также микроконкреционных структур, редко формируют сростки.

В зоне континентального окисления колчеданных месторождений Южного Урала минералы надгруппы алуни́та находятся в бурых железняках и интенсивно ожелезенных вулканических породах (Новоселов, 2000; Белогуб, 2010; Блинов, 2015). Морфология минералов различная и включает сферолиты и зональные пластинчатые кристаллы. В зоне окисления колчеданных месторождений (Амурское и Александринское, Южный Урал) минералы надгруппы алуни́та (плюмбогуммит, крандаллит, ярозит) установлены в ассоциации с фосфатами (пироморфитом), сульфатами (баритом, англезитом), оксидами и гидроксидами железа (гетитом, гематитом), карбонатами (церусситом). В зоне континентального окисления месторождения Яман-Касы минералы надгруппы алуни́та представлены плюмбоязрозитом в ассоциации с обильным галенитом (Трофимов, 1994). Таким образом, ассоциации минералов в зоне континентального окисления отличаются от ассоциации в продуктах субмаринного окисления как на месторождении Яман-Касы, так и на других месторождениях Урала.

Последовательность формирования минералов. Исходя из полученных данных и ранее опубликованной информации, можно охарактеризовать вероятную последовательность кристаллизации минералов в слоистых рудах на месторождении Яман-Касы. Наиболее богатые Pb гинсдалит и плюмбогуммит формируются раньше крандаллита и алуни́та, одновременно с баритом и хлоритом. На это указывают их морфология и стабильная примесь Pb в составе железисто-магнезильного хлорита (PbO 2.63 мас. %) и барита (PbO 4.05 мас. %). Затем кристаллизуются крандаллит и алуни́т. Эти минералы формируют сростки в интерстициях халькопирита. Для самостоятельных обособлений крандаллита среди хлорит-кварц-гематитовой массы характерна зональность, которая указывает на уменьшение содержаний P_2O_5 , Al_2O_3 , CaO и BaO в процессе формирования минерала. Признаки замещения отмечаются только для пары минералов:

гинсдалит → алунит. Вероятно, здесь же происходило формирование кристаллов гематита, галенита, алтаита и теллуриовисмутита. Наложенный характер минералов подтверждается присутствием гематита в: (1) межзерновом пространстве сферолитовых агрегатов крандаллита, (2) трещинах в удлиненных обособлениях крандаллита, (3) в виде кайм обрастания; а также алтаита, галенита на контакте гинсдалита и барита. Установленная нами последовательность формирования обнаруженных минералов надгруппы алунита (гинсдалит—плюмбогуммит → крандаллит → алунит) отражает тенденцию к последовательной смене видообразующих катионов Pb → Ca → K в процессе кристаллизации. Таким образом, в гематитсодержащих слоистых рудах месторождения Яман-Касы наблюдаются изоморфные ряды, крайними членами которых служат минералы групп бедантита (гинсдалит, вудхаузеит), плюмбогуммита (крандаллит, плюмбогуммит) и алунита (алунит).

Особенности химического состава. В химическом составе изученных апосульфидных хлорит-кварц-гематитовых пород отмечается накопление PЗЭ, Ba, Sr, V и Ti. Суммарные содержания PЗЭ в них достигают 80–110 г/т, что значительно выше, чем в алевропесчаных (40 г/т) и гравелито-песчаных рудах (14 г/т).

Исключительно в крандаллите установлено присутствие примесей Ce, La, Nd, Gd, а также Pr. Содержания Nd и Pr превышают или сопоставимы с содержаниями Ce, а концентрации La в единичных точках достигает 1.84 мас. %, но в большинстве случаев ниже предела чувствительности анализа. Зональность в распределении PЗЭ в крандаллите слабо выражена, что связано, в целом, с низкими содержаниями PЗЭ. Находки крандаллита с примесью PЗЭ известны в гидротермально-измененных породах Cu-Au эпитеpмального месторождения Челопеч (Болгария) (Georgieva, Velinova, 2012). Содержания примесей PЗЭ (Ce, Nd и La) составляют не более 0.02 к.ф., что сопоставимо и даже ниже, чем, в изученном крандаллите месторождения Яман-Касы.

Отчетливая зональность в крандаллите установлена в распределении Ca, Pb, Al, P и связана с изоморфными замещениями в катионной (Ca ← Pb, Sr, Ba, PЗЭ, Th, U, Fe³⁺ ← Al) и анионной (P ← S, Si) подрешетках минералов. В удлиненных ритмично-зональных агрегатах крандаллита с увеличением доли крандаллитового минерала содержание PЗЭ (Ce + La + Pr + Nd) и P возрастает. В крандаллите между содержаниями Pb и Ca установлена отрицательная зависимость ($r = -0.73$) и положительная связь между Ca и PЗЭ ($r = 0.62$).

Источники вещества. Основным источником Al, Ca, K, P, а также PЗЭ и других элементов является гиапокластический материал с примесью карбонатного, биогенного и органического вещества (Теленков, Масленников, 1995; Масленников, 1999; Аюпова и др., 2015). Изученные хлорит-кварц-гематитовые породы обогащены фосфором (до 1.02% P₂O₅) по сравнению с мелкообломочными и крупнообломочными разновидностями рудокластитов (Сафина, Масленников, 2009). Накопление фосфора свидетельствует о разложении биогенного вещества и частичном растворении карбонатов в условиях гальмиролиза и диагенеза и фиксации фосфора в форме апатита или других минералов (Теленков, Масленников, 1995). Участие органического и биогенного вещества в изученных рудах подтверждается находками фрамбоидов пирита в виде изолированной вкрапленности в хлорит-кварц-гематитовой массе; оруденелых биогенных остатков, представленных мелкими трубчатými червями, которые заместились аутигенными сульфидами, гематитом и кварцем.

Источником Pb, а также Cu, Zn служили рудокласты с обильными включениями галенита, Pb-содержащих теллуридов и сульфосолей, широко распространенные в гравелито-песчаных рудах, которые ритмично чередуются с алевро-песчаными рудами и кварц-хлорит-гематитовыми породами (Сафина, Масленников, 2009). Вероятно, окислительные процессы в условиях гальмиролиза и диагенеза приводили к растворению рудокластов, что способствовало высвобождению элементов и их вхождению в состав аутигенных минералов. В свою очередь, окисление гиапокластов приводило к

высвобождению Al, Ca, K, P, а также PЗЭ и других примесных элементов. В полностью окисленных хлорит-кварц-гематитовых породах рудные элементы могут образовывать как самостоятельные минеральные формы в нерудной массе, так и входить в состав нерудных минералов, в том числе минералов надгруппы алунита.

Отмечается избирательное концентрирование V, U и Th – элементов гидрогенной ассоциации (Butler, Nesbitt, 1999). Ванадий, а также Ti, концентрируется в гинсдалите и алуните, тогда как U и Th приурочены к крандаллиту. При этом содержание U в изученных породах (1.28 г/т) в несколько раз превышает содержание Th (0.25 г/т). Вероятно, при формировании минералов надгруппы алунита и поздней кварц-гематитовой ассоциации в слоистых рудах преимущественно мобилизуется U.

ВЫВОДЫ

Крандаллит, гинсдалит и алунит обнаружены в гематитсодержащих тонкослоистых колчеданных рудах месторождения Яман-Касы. Минералы образуют сферолиты и удлиненные ритмично-зональные агрегаты в сростании с диагенетическими сульфидами и в кварц-хлорит-гематитовой массе. Особенностью их химического состава являются высокие содержания Pb, а также примеси PЗЭ, Ba, Sr, U, Th и Cu. Морфология и ассоциации минералов надгруппы алунита не типичны для зон континентального окисления колчеданных месторождений, а также гидротермальных обстановок минералообразования. Химический состав обнаруженных минералов отражает особенности состава исходных рудокластов и примесного гиалокластического материала в присутствии фосфора, поступающего из биогенного вещества. Таким образом, полученные данные являются важными для понимания направленности процессов перераспределения вещества в условиях субмаринного преобразования колчеданных руд.

Авторы благодарят за помощь в работе Е.В. Белогуб, И.Ю. Мелекесцеву, М.А. Рассомахина, К.А. Филиппову, П.В. Хворова, Е.Д. Зенович. Исследования выполнены в рамках госбюджетной темы Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН (122031600292-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Котляров В.А., Никандрова Н.К. Минеральные преобразования гиалокластиков в процессе литогенеза в колчеданоносных районах Урала // *Минералогия*. **2015**. № 2. С. 18–30.

Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Филиппова К.А. Геохимия и минералогия редкоземельных элементов в рудах Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения, Южный Урал // *Докл. АН*. **2019**. Т. 487. № 6. С. 659–662.

Белогуб Е.В. Минералогия гипергенеза сульфидных месторождений Южного Урала / *Мат. XI Съезда Российского минералогического общества “Современная минералогия: от теории к практике”*, Санкт-Петербург, **2010**. С. 142–144.

Блинов И.А. Самородные металлы, селениды, галогениды и ассоциирующие минералы из бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений (Южный Урал) // *Литосфера*. **2015**. № 1. С. 65–74.

Котельникова А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Щекина Т.И., Калинин Г.М. Минеральные геотермометры для низкотемпературных парагенезисов // *Вестник ОНЗ РАН*. **2012**. Т. 4. NZ9001.

Масленников В.В. Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданоносных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс, Геотур, **1999**. 348 с.

Масленников В.В. Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, **2006**. 383 с.

Масленникова С.П., Масленников В.В. Сульфидные трубы палеозойских “черных курильщицков” (на примере Урала). Екатеринбург: УрО РАН, **2007**. 317 с.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Третьяков Г.А., Мелекесцева И.Ю., Сафина Н.П., Белогуб Е.В., Ларж Р.Р., Даношевский Л.В., Целуйко А.С., Гладков А.Г., Крайнев Ю.Д. Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Екатеринбург: РИО УрО РАН, **2014**. 340 с.

Медноколчеданные месторождения Урала: Геологические условия размещения / Прокин В.А., Нечухин В.М., Сопко П.Ф. и др. Свердловск: УНЦ АН СССР, **1985**. 288 с.

Новоселов К.А. Зоны окисления над слепыми колчеданными залежами Александринского и Западно-Озерного месторождений (Южный Урал). Автореф. дис. ... канд. г.-м.н. СПб.: 2000. 16 с.

Репина С.А. Фракционирование РЗЭ в парагенезисе ксенотима и флоренсита на Au-REE рудопрооявлениях Приполярного Урала // Геохимия. 2011. № 9. С. 919–938.

Рязанцев А.В., Дубинина С.В., Кузнецов Н.Б., Белова А.А. Ордовикские структурно-формационные комплексы в аллохтонах Южного Урала // Геотектоника. 2008. № 5. С. 368–395.

Сафина Н.П., Масленников В.В. Рудокластиты колчеданных месторождений Яман-Касы и Сафьяновское (Урал). Миасс, УрО РАН, 2009. 260 с.

Сафина Н.П., Котляров В.А., Блинов И.А. Минералы надгруппы алунита в рудных диагенистах колчеданного месторождения Яман-Касы, Южный Урал // Минералогия. Т. 5. № 4. 2019. С. 19–29.

Теленков О.С., Масленников В.В. Автоматизированная экспертная система типизации кремнисто-железистых отложений палеогидротермальных полей Южного Урала. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. 200 с.

Трофимов О.В. Первые данные о зоне окисления колчеданного месторождения Яман-Касы // Уральский минералогический сборник. 1994. № 3. С. 150–154.

Minerals of the Supergroup of Alunite in Layered Ores of the Yaman-Kasy Sulfide Deposit, Southern Urals: Morphology, Assemblages, and Chemical Composition

N. P. Safina^a, *, V. A. Kotlyarov^a, and I. A. Blinov^a

^aSouth Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology Ural Branch RAS, Institute of Mineralogy, Miass, Russia

*e-mail: natali.safina2015@yandex.ru

The article describes the findings of minerals of the alunite supergroup: crandallite, ginsdalite, and alunite in hematite-containing thin-layered pyrite ores with increased total REE contents (up to 110 ppm). Crandallite forms elongated aggregates (up to 120 microns) with a rhythmically zonal structure and an uneven distribution of REE in them. Less common are spherulite aggregates (up to 120 microns) in association with alunite, quartz, chlorite, and hematite. The main feature of crandallite is high Pb contents (7–19 wt % PbO). Individual grains of crandallite contain (wt %) up to 1.84 La₂O₃, up to 1.03 Ce₂O₃, 0.85–1.73 Nd₂O₃, 0.39–0.54 Pr₂O₃, as well as 0.52–2.70 BaO, 0.99–2.50 SrO, 0.34–0.55 UO₂, 0.30–0.69 ThO₂, and 0.32–0.57 CuO. Ginsdalite and alunite in the form of spherulites up to 30 microns in size and lamellar aggregates up to 20–30 microns in length are found in interstitials of chalcopyrite, barite. The chemical composition of alunite and ginsdalite contains minor V₂O₅ (up to 0.3 and 0.1 wt %, respectively). The formation of minerals is considered as a result of the mobilization of components from hyaloclasts and ore-clasts in the presence of phosphorus coming from biogenic matter during the formation of a late quartz-hematite association.

Keywords: alunite supergroup, Pb, REE, layered ores, Yaman-Kasy massive sulfide deposit, South Urals

REFERENCES

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Kotlyarov V.A., Nikandrova N.K. Mineral transformations of hyaloclastites during lithogenesis in sulfide-bearing areas of the Urals. *Mineralogy*. 2015. N 2. P. 18–30 (in Russian).

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Filippova K.A. REE geochemistry and mineralogy of ores from the Talgan Cu-Zn massive sulfide deposit, South Urals. *Doklady Earth Sciences*. 2019. Vol. 487. N 2. P. 973–975 (in Russian).

Belogub E.V. Mineralogy of hypergenesis of sulfide deposits in the Southern Urals. In: *Proc. XI Congress of the Russian Mineralogical Society "Modern mineralogy: from theory to practice"*. Saint-Petersburg, 2010. P. 142–144 (in Russian).

Blinov I.A. Native metals, selenides, halogenides and brown ore associated minerals from the Amur and Verkhnyaya Arsha deposits (Southern Urals). *Lithosphere*. 2015. N 1. P. 65–74 (in Russian).

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. Vol. 167. N 3. P. 335–345.

Georgieva S., Velinova N. Alunite from the advanced argillic alterations in the Chelopech high-sulphidation epithermal Cu-Au deposit, Bulgaria: Chemistry, morphology and genetic significance. *Bull. Miner. Petrol. Geochem.* **2012**. Vol. 49. P. 17–31.

Imura T., Minami Y., Ohba T., Matsumoto A., Arribas A., Nakagawa M. Hydrothermal aluminum-phosphate-sulfates in ash from the 2014 hydrothermal eruption at Ontake volcano, Central Honshu, Japan. *Minerals.* **2019**. Vol. 9. P. 462.

Kotelnikova A.R., Suk N.I., Kotelnikova Z.A., Shchekina T.I., Kalinin G.M. Mineral geothermometers for low-temperature paragenesis. *Vestnik ONZ RAS.* **2012**. Vol. 4. NZ9001 (in Russian).

Maslennikov V.V. Sedimentogenesis, halmyrolysis and ecology of massive sulphide-bearing paleo-hydrothermal fields (after example of the South Ural). Miass: Geotur, **1999**. 348 p. (in Russian).

Maslennikov V.V. Lithogenesis and pyrite formation. Miass: Institute of Mineralogy of the Ural Branch RAS. **2006**. 383 p. (in Russian).

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P. Paleozoic black smoker sulfide chimney (a case of Ural). Yekaterinburg-Miass, RIO UB RAS, **2007**. 312 p. (in Russian).

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tretyakov G.A., Melekestseva I.Yu., Safina N.P., Belogub E.V., Larzh R.R., Danyushevsky L.V., Tseluiko A.S., Gladkov A.G., Krainev Yu.D. Toxic elements in pyrite-forming systems. Yekaterinburg: RIO UB RAS, **2014**. 340 p. (in Russian).

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P., Tessalina S.G. Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals.* **2019**. Vol. 9. 150 p. <https://doi.org/10.3390/min9030150>

Massive sulfide deposits of the Urals: geological conditions of placement Eds. Prokin V.A., Necheukhin V.M., Sopko P.F. et al. Sverdlovsk, **1985**. 288 p. (in Russian).

Novoselov K.A. Oxidation zones over the blind massive sulfide deposits of Aleksandrinskoe and Zapadno-Ozernoe deposits (Southern Urals). PhD thesis syn. Saint-Petersburg, **2000**. 18 p. (in Russian).

Owen N., Cook N., Rollog M., Ehrig K.J., Schmandt D.S., Ram R., Brugger J., Ciobanu C.L., Wade B., Guagliardo P. REE-, Sr-Ca-aluminum-phosphate-sulfate minerals of the alunite supergroup and their role as hosts for radionuclides. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 1806–1819.

Palenova E.E., Belogub E.V., Lebedeva S.M., Shtenberg M.B., Mironov A.B., Khvorov P.V. Florencite from gold bearing black shale from Lena gold province, Eastern Siberia, Russia. In: *Proc. XXI Meeting of the IMA-2014*. Johannesburg, **2014**. P. 344.

Repina S.A. Fractionation of REE in the paragenesis of xenotime and florencite on the Au-REE of ore occurrences of the Subpolar Urals. *Geochemistry.* **2011**. N 9. P. 919–938 (in Russian).

Ryazantsev A.V., Dubinina S.V., Kuznetsov N.B., Belova A.A. Ordovician structural-formation complexes in allochthons of the Southern Urals. *Geotectonics.* **2008**. N 5. P. 368–395 (in Russian).

Safina N.P., Maslennikov V.V. Ore clastic sediments from Yaman-Kasy and Saf'yanovka massive sulfide deposits, the Urals. Miass: IMin UB RAS, **2009**. 260 p. (in Russian).

Safina N.P., Kotlyarov V.A., Blinov I.A. Mineralogy of the alunite supergroup in ore diagenites of the Yaman-Kasy massive sulfide deposit, South Urals. *Mineralogy.* **2019**. Vol. 5. N 4. P. 19–29 (in Russian).

Telenkov O.S., Maslennikov V.V. Automated expert system of typification of siliceous-ferruginous deposits of paleohydrothermal fields of the Southern Urals. Miass: IMin UrO RAS, **1995**. 200 p. (in Russian).

Trofimov O.V. First data on the oxidation zone of the massive sulfide deposit Yaman-Kasy. *Ural Miner. Coll.* **1994**. N 3. P. 150–154 (in Russian).