

УДК 535.435

**МИКРОТОПОХИМИЯ МАРКАЗИТ-ПИРИТОВОЙ КОНКРЕЦИИ  
В ИЛЛИТ-ГЕМАТИТОВЫХ ГОССАНИТАХ МЕДНО-ЦИНКОВО-КОЛЧЕДАННОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛАХАНОС (ПОНТИДЫ, ТУРЦИЯ)  
ПО ДАННЫМ ЛА-ИСП-МС**

**В.В. Масленников<sup>1,2</sup>, Н.Р. Аюпова<sup>1,2</sup>, Д.А. Артемьев<sup>1,2</sup>, А.С. Целуйко<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс; mas@mineralogy.ru

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе

**MICROTOPOCHEMISTRY OF MARCASITE-PYRITE NODULE IN ILLITE-HEMATITE  
GOSSANITES OF THE LAHANOS MASSIVE SULFIDE DEPOSIT  
(PONTIDES, TURKEY): LA-ICP-MS DATA**

**V.V. Maslennikov<sup>1,2</sup>, N.R. Ayupova<sup>1,2</sup>, D.A. Artem'ev<sup>1,2</sup>, A.S. Tseluyko<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Mineralogy UB RAS, Miass; mas@mineralogy.ru

<sup>2</sup> South Ural State University, Miass

Сульфидные конкреции могут встречаться не только в черносланцевых, но и в красноцветных апосульфидных отложениях. На медно-цинково-колчеданном месторождении Лаханос к последним относятся иллит-гематитовые госсаниты, в основании слоя которых концентрируются марказит-пиритовые конкреции. Конкреции имеют зональное строение: выделяется ядро пойкилитового пирита (зона А), последовательно окружённое каймами метакристаллического пирита (зона В) и марказита (зона С). Каждая зона характеризуется своими минералогическими особенностями, которые отражаются в результатах ЛА-ИСП-МС-микротопохимии поверхности среза конкреции. Предполагается, что на начальной стадии источником вещества для роста конкреции служили продукты гальмиролиза гиалокластитов, содержащих примесь сульфидного материала. В диагенетическом ядре конкреции концентрируются химические элементы, характерные для пойкилитов иллита (Si, Al, K, Mg, V, Cr), рутила (Ti, W), апатита (Ca, Mn, U), галенита (Pb, Bi, Sb, Ag), сульфосолей висмута (Bi, Cu, Pb), борнита (Cu, Bi, Ag), тетраэдрит-теннантита (Cu, As, Sb), халькопирита (Se, Te, Cu), самородного золота (Au, Ag, Hg) и барита. В пойкилитовом пирите повышены содержания изоморфных Co и Ni, в ассоциации с которыми угадываются признаки теллуридов висмута. Зона В, сформированная, вероятно, в стадию раннего катагенеза, обеднена большинством элементов-примесей, за исключением Cu, Pb и Ag. Формирование зоны С, вероятно, в стадию позднего катагенеза, сопровождалось насыщением марказита некоторыми элементами, высвободившимися в поровый раствор на ранней стадии катагенеза (Cd, In, Tl, As, Sb, Mo, Ni).

Илл. 11. Табл. 3. Библ. 37.

*Ключевые слова:* пирит-марказитовые конкреции, монокристаллы, госсаниты, колчеданное месторождение Лаханос, Понтиды, диагенез, катагенез, иллит, сульфосоли висмута, апатит, ЛА-ИСП-МС, литофильные и халькофильные микроэлементы.

In addition to black shales, the sulfide nodules can occur in red-colored aposulfide deposits, e.g., illite-hematite gossanites of the Lahanos massive sulfide deposit (Pontides, Turkey), where the marcasite-pyrite nodules are located at the base of the layer. The nodules have zonal structure: the nucleus of the poikilite pyrite (zone A) is successively surrounded by zones of metacrystalline pyrite (zone B) and marcasite (zone C). Each zone is characterized by own mineralogical features, which are reflected in the results of LA-ICP-MS images («microtopochemistry») of the surface of the nod-

ule. It is assumed that, at the first stage, the matter source for the nodule growth was related to the products of the halmyrolysis of sulfide-bearing hyaloclastites. Diagenetic nucleus of the nodule contains the chemical elements typical of illite (Si, Al, K, Mg, V, Cr), rutile (Ti, W), apatite (Ca, Mn, U), galena (Pb, Bi, Sb, Ag), bismuth sulfosalts (Bi, Cu, Pb), bornite (Cu, Bi, Ag), tetrahedrite-tennantite (Cu, As, Sb), chalcopyrite (Se, Te, Cu), native gold (Au, Ag, Hg) and barite poikilites. Pyrite is characterized by high Co and Ni contents, which are tentatively associated with Bi tellurides. Zone B, probably formed at the early catagenetic (anadiagenetic) stage, is depleted in most trace elements, except for Cu, Pb, and Ag. The formation of zone C, probably during the stage of late catagenesis (anadiagenesis), was accompanied by saturation of marcasite with some elements (Cd, In, Tl, As, Sb, Mo, Ni) from pore solution at the early stage of catagenesis.

Figures 11. Tables 3. References 37.

*Key words:* marcasite–pyrite nodule, monocrystals, gossanite, Lahanos VMS deposit, Pontides, diagenesis, anadiagenesis, illite, bismuth sulfosalts, apatite, LA-ICP-MS, lithophilic and chalcophilic microelements.

## Введение

Последнее десятилетие стало революционным в минералогии за счёт развития метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) для изучения типохимизма и микротопохимии минералов и их агрегатов. Ярким примером применения ЛА-ИСП-МС микротопохимии пиритовых конкреций, локализующихся в углеродистых алевропелитах, стали разработки многостадийных моделей формирования золоторудных месторождений (Large et al., 2009; 2011; Thomas et al., 2011). Гораздо меньше известно о микротопохимии пиритовых конкреций, встречающихся в околорудных отложениях колчеданных месторождений. По микротопохимии пиритовых конкреций в туффитах медно-цинково-колчеданного месторождения Брацемак-МакЛеод (Канада) имеется пока единственная статья (Genna et al., 2015). В этой статье указывается на значительные вариации содержаний химических элементов в пределах сантиметровой пиритовой конкреции и на основе ЛА-ИСП-МС микротопохимии выявлена скрытая геохимическая зональность конкреций с зонами обеднения и обогащения микроэлементами. К настоящему времени стало ясно, что сульфидные конкреции встречаются не только в сульфидно-серпентинитовых песчаниках, известковистых туффитах, силицитах и углеродистых алевропелитах, но и в красноцветных отложениях, среди которых особо выделяются госсаниты – оксидно-железистые продукты гальмиролиза сульфидно-гиалокластитовых осадков (Масленников и др., 2017).

Данная статья посвящена выявлению особенностей микротопохимии марказит-пиритовых конкреций, обнаруженных нами в иллит-гематитовых госсанитах неметаморфизованного медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос в верхнемеловом Понтийском палеостроводужном комплексе океана Тетис. Микрохимические исследования сопровождались электронно-зондовым изучением минеральных ассоциаций, концентрирующихся в конкреции. В работе представлена первая попытка представить стадийную модель минералого-геохимической эволюции с использованием метода ЛА-ИСП-МС.

## Методы исследований

Подробно методика ЛА-ИСП-МС анализов и микротопохимии описана ранее (Large et al. 2009; Danyushevsky et al., 2011). Элементы-примеси определялись методом лазерной абляции на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (LA-ICP-MS) Agilent 7700x с программным комплексом MassHunter и лазерной приставкой New Wave Research UP-213 (аналитик Д.А. Артемьев, Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс).

Параметры лазера: Nd:YAG, длина волны излучения 213 нм, энергия пучка (fluence) – 2.5–3.5 Дж/см<sup>2</sup>, частота повторения импульсов 7–10 Hz, диаметр пятна абляции 30–110 мкм, несущий газ – He, скорость потока 0.65 л/мин. Время работы лазера: 5 с (предабляция) + 25–30 с (background, холостой ход) + 50–60 с (время анализа). Время между предабляцией и анализом 15–25 с. Параметры масс-спектрометра: RF Power – 1550 Вт, рабочий газ – Ar,



Рис. 1. Схема размещения медноколчеданных месторождений Восточных Понтид (Özgür, 1993).

1 – плиоценовые отложения, 2 – вулканиты эоценового возраста, 3 – эоценовые отложения, 4 – меловые отложения, 5 – вулканиты мелового возраста, 6 – юрские отложения, 7 – палеозойские метаморфические породы, 8 – базальты кампан-эоценового возраста, 9 – гранодиориты, 10 – колчеданные месторождения.

Fig. 1. Geological setting of the East Pontic massive sulfide deposits (Özgür, 1993).

1 – Pliocene sediments, 2 – Eocene volcanics, 3 – Eocene sediments, 4 – Cretaceous sediments, 5 – Cretaceous volcanics, 6 – Jurassic sediments, 7 – Paleozoic metamorphic, 8 – Campan-Eocene basalts, 9 – granodiorite, 10 – VMS deposits.

скорость несущего потока 0.95 л/мин, плазмообразующий поток Ar – 15 л/мин, охлаждающий поток Ar – 0.9 л/мин. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась на калибровочных мультиэлементных растворах.

Для градуировки и расчёта использовались международные стандарты: прессованный сульфид USGS MASS-1 и стекла NIST SRM-612. Расчёт проводился в программе Iolite с использованием  $^{57}\text{Fe}$  в качестве внутреннего стандарта.

Химические микрокарты распределения элементов-примесей строились в программе Iolite путём пересчёта графиков интенсивности, полученных в результате последовательного прожига по линиям исследуемого участка (конкреции). Диаметр пучка составлял 12–15 мкм, расстояние между центрами линий 12–15 мкм, прожиг осуществлялся со скоростью 10 мкм/с. Длина линии варьирует от размера необходимого для картирования участка и составляет 0.1–10 мм, количество линий – от ширины картирования.

### Геологическая позиция месторождения

Медно-цинково-колчеданное месторождение Лаханос расположено в юго-западной части осадочно-вулканогенного пояса Восточных Понтид и ассоциирует с бимодальным островодужным комплексом мезозойского возраста (рис. 1).

В геологическом строении месторождения участвуют три серии вулканических пород: 1) нижняя базальтовая, состоящая из толеитовых базальто-

вых лав туронского возраста; 2) нижняя дацитовая, сложенная лавами кислых вулканитов и их вулканокластитов с переслаивающимися известняками кониак-кампанского возраста; 3) верхняя вулканическая, представленная потоками и пирокластикой пироксеновых базальтов и андезитов кампана-эоцена (Özgür, 1993) (рис. 2А). Интрузивные породы представлены кварц-биотит-пироксеновыми монцонитами и прорывают верхнюю вулканическую серию пород.

Рудные тела приурочены к нижнему горизонту вулканогенно-осадочных пород дацитового состава и перекрываются крупно-кварцевыми риолитами (Leitch, 1981; Özgür, 1993). Месторождение представлено двумя линзами протяжённостью 700 м, шириной 400 м и наибольшей мощностью 40 м (Leitch, 1981). Под рудными телами находится зона серицит-кварцевых метасоматитов. В нижней части рудных тел залегают массивные пиритовые руды, которые к кровле сменяются «чёрными» баритовыми и теннантит-галенит-сфалерит-борнит-халькопиритовыми рудами (Tûgal, 1969). Значительный объём руд составляют медно-цинково-колчеданные брекчии и сульфидные турбидиты. В составе брекчий присутствуют фрагменты пиритовых, халькопирит-пиритовых, халькопирит-сфалеритовых руд, а также пиритовых и сфалеритовых трубок червей и барит-сульфидных палеокурильщиков (Масленников и др., 2014; Revan et al., 2014). Непосредственно в кровле рудной залежи залегает слоистая пачка, сложенная переслаиванием аргиллитов, сульфидных диагенитов, госсанитов, гема-

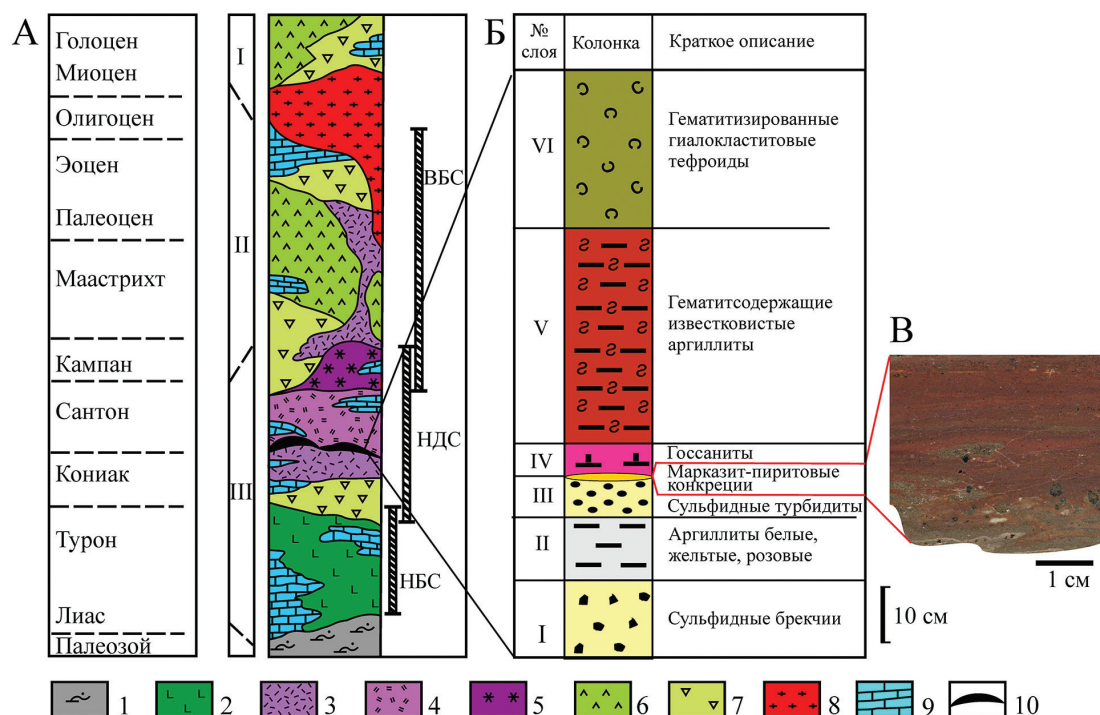


Рис. 2. Литостратиграфическая колонка (А) медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Özgür, 1993), литологическая колонка слоистой пачки в кровле рудной залежи (Б) и полированный образец госсанитов, содержащий марказит-пиритовые конкреции (В).

1 – палеозойский фундамент, 2 – толеитовые базальты, 3 – дациты, их гиало- и лавокластиты, 4 – риодациты, 5 – риолиты, 6 – базальты, 7 – вулканокластиты андезитового состава, 8 – гранодиориты, 9 – известняки, 10 – рудные тела. НБС – нижняя базальтовая серия, НДС – нижняя дацитовая серия, ВБС – верхняя вулканическая серия.

Fig. 2. Lithostratigraphic columns of the Lahanos VMS deposit (Özgür, 1993) (A) and sedimentary layers at the top of sulfide ores (B) and polished sample of gossanite with marcasite-pyrite nodules (B).

1 – Palaeozoic basement rock, 2 – tholeiitic basalt, 3 – dacite and their lava- and hyaloclastite, 4 – rhyodacite, 5 – rhyolite, 6 – basalt, 7 – andesitic volcanoclastite, 8 – granodiorite, 9 – limestone, 10 – massive sulfide ore bodies. НБС – lower basic series, НДС – lower dacite series, ВБС – upper volcanic series.

титизированных гиалокластитов кислого состава с мощностью слоёв от первых сантиметров до 10–20 см (Аюпова и др., 2013).

Для руд месторождения характерны массивные, колломорфные, брекчиевые и слоистые текстуры (Schneider, Özgür, 1988; Özgür, 1993; Çiftçi, Hagni, 2005). Основные рудные минералы представлены пиритом, марказитом, халькопиритом, борнитом, халькозином, сфалеритом, галенитом, тетраэдрит-теннантитом; к второстепенным относятся ковеллин, марказит и дигенит; нерудные минералы – кварц, барит, кальцит и доломит (Tügal, 1969; Leitch, 1981; Revan et al., 2014). В сульфидных трубах месторождения установлены кавацунит, самородное золото, виттихенит и теннантит (Масленников и др., 2014). В сульфидных турбидитах и госсанитах появляются аутигенные разновидности халькопирита, борнита, теннантит-тетраэдрита, иногда почти полностью замесившие пи-

ритовые рудокласты, многочисленные аутигенные теллуриды и сульфовисмутиды, представленные айкинитом, виттихенитом и эмплектитом (Аюпова и др. 2013).

По составу рудовмещающей толщи, минеральному составу и текстурно-структурным особенностям руд, а также зональности рудных тел месторождение Лаханос относят к типу куроко (Çagatay, 1993). Общие запасы руд составляют 8 млн т при среднем содержании, мас. %: S 40, Cu 1.6, Zn 2.3 (Pollak, 1961). В настоящее время месторождение отрабатывается подземным способом.

Слоистая пачка, изученная авторами, располагается над кластогенными сульфидными рудами на выклинке рудной залежи. Она представлена переслаиванием госсанитов, разноцветных аргиллитов и гематитизированных гиалокластитов (см. рис. 2Б). Мощность слоёв варьирует от 2–7 см до 0.5 м. Госсаниты непосредственно перекрывают мелко-



обломочные кластогенные руды и представлены неравномерно окрашенными в красновато-бурые цвета микрослоистыми породами и содержат реликтовые участки сульфидного и гиалокластического материала (см. рис. 2В).

Кластогенные сульфидные руды состоят из фрамбоидальных, зональных и зернистых агрегатов пирита и марказита, в малых количествах присутствуют халькопирит, сфалерит, теннантит, редко борнит и барит. В рудах сохранились осколки труб «чёрных курильщиков», представленные колломорфным пиритом, друзовым халькопиритом и псевдоморфозами тонкодисперсного пирита по кристаллам пирротина (Масленников и др., 2011).

### **Минеральный состав госсанитов и марказит-пиритовых конкреций**

Преобладающим компонентом госсанитов – окисдно-железистых продуктов окисления обломочных руд – является тонкодисперсный железисто-кремнисто-глинистый материал с более плотными участками, образующими обломочные микроструктуры. В основной массе наблюдаются многочисленные осколки окремнённого вулканического стекла с каймой железисто-кремнистого вещества. Тонкий стекловатый материал состоит из волокнистых, вытянутых треугольных с вогнутыми сторонами, нитевидных и удлинённых частиц. В ассоциации с глинисто-кремнистым веществом определены монтмориллонит, иллит, каолинит, различные карбонаты, апатит и барит (Аюпова и др., 2010). В некоторых случаях наблюдаются замещение пиритовых обломков халькопиритом и реликты халькопирита в обособлениях окси-гидроксидов железа (100–120 мкм) или полные псевдоморфозы гётита-гематита по зональным кристаллам пирита. К аутигенным сульфидам приурочены сульфовисмутиды: айкинит, виттихенит и эмплектит (Аюпова и др., 2013). Айкинит приурочен к халькопириту и встречается в сростании с халькопиритом и теннантитом и отдельных мономинеральных агрегатов, образованных в результате разложения сульфидных минералов. Виттихенит и эмплектит обнаружены в халькопирит-борнитовых, борнитовых и баритовых обособлениях, развиваясь в основном по борниту, и в свою очередь замещаются оксидами и гидроксидами железа.

В основании госсанитового слоя установлены многочисленные шаровидные марказит-пиритовые конкреции в кремнисто-глинистом цементе, содер-

жащем многочисленные кристаллы апатита, барита и айкинита (рис. 3а, б). Встречается самородное золото размером до 15 мкм в теннантит-халькопиритовой ассоциации на контакте госсанитов с сульфидными турбидитами (см. рис. 3в). С конкрециями соседствуют халькопиритовые и теннантит-халькопиритовые обособления, содержащие многочисленные игольчатые кристаллы айкинита (см. рис. 3г).

Марказит-пиритовые конкреции величиной от 1 до 6 мм имеют скрытокристаллическое и зернистое строение (см. рис. 3а, б). В строении изученной конкреции выделяются как минимум три минеральные зоны. Ядро конкреции, представляющее зону «А», сложено пойкилитовым пиритом. Пойкилиты представлены в основном иллитом, галенитом, айкинитом, баритом, апатитом, гематитом, рутилом, борнитом, теннантит-тетраэдритом (см. рис. 3д–е). Внутренняя кайма (зона «В») представлена крупнозернистым пиритом, почти полностью лишённым микровключений других минералов. Внешняя кайма (зона С) сложена субгедральными кристаллами марказита в сростании с кварцем и гидрослюдами.

Данные химического состава госсанитов косвенно свидетельствуют о повышенных содержаниях смешанно-слоистых и слоистых силикатов и карбонатов в породах переменного состава (мас. %):  $\text{SiO}_2$  18.24–44.22,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  8.43–58.46,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12.59–30.62,  $\text{TiO}_2$  0.35–1.20,  $\text{FeO}$  0.51–1.71,  $\text{MgO}$  0.57–0.69,  $\text{K}_2\text{O}$  0.72–1.53,  $\text{CaO}$  0.56–21.77 (среднее из 6-ти анализов). Содержания халькофильных элементов сильно варьируют, но в целом характеризуются повышенными значениями (г/т): Cu 905, Zn 305, Pb 111, Au 3.09, Ag 4.8, Ba 2346, Bi 37.6, что сближает изученные породы с госсанитами колчеданных месторождений Кипра (Constantinou, Govett, 1972), Омана (Karpoff et al., 1988) и Урала (Аюпова, Масленников, 2005).

### **Микротопохимия марказит-пиритовой конкреции**

По соотношению элементов в цементирующей массе в самой марказит-пиритовой конкреции выделяется две группы элементов: первая группа сконцентрирована в ядре и/или в наружной кайме (рис. 4), вторая группа доминирует в цементирующей массе и ядре конкреции в составе пойкилитов (рис. 5). В первой группе преобладают элементы колчеданной ассоциации, а во второй – элементы, характерные для гиалокластиков. Se, Bi и Te, хотя

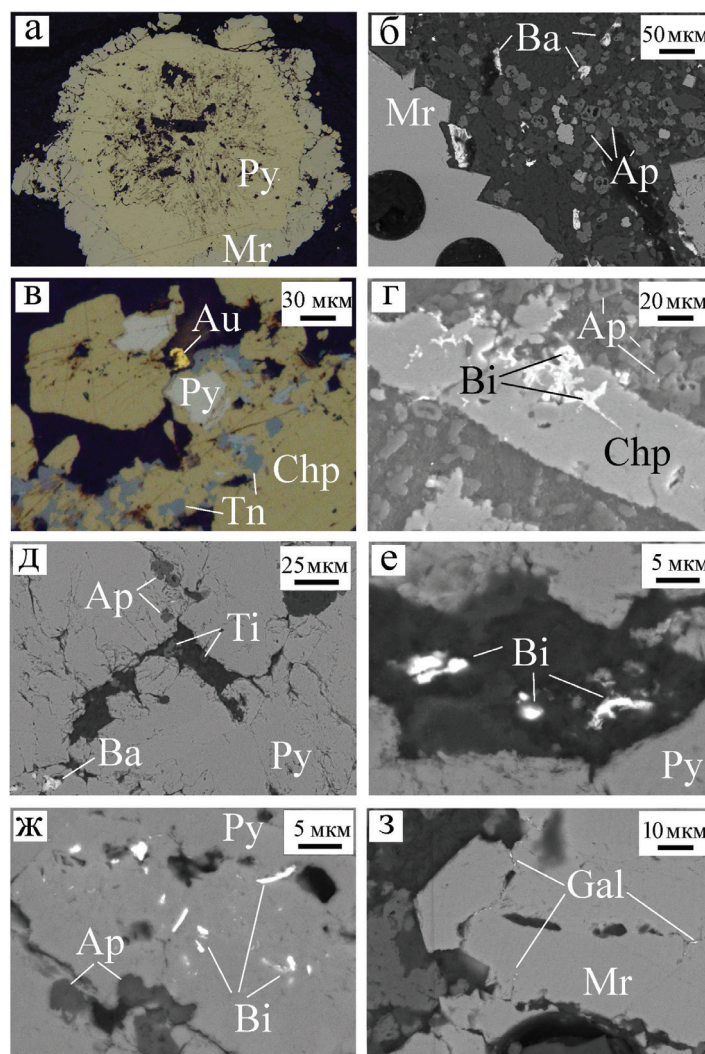


Рис. 3. Микрофотографии марказит-пиритовой конкреции в госсанитах.

а – зональное строение (зона А – пойкилитовый пирит, зона В – крупнозернистый пирит, зона С – марказит); б – основная цементирующая масса конкреции, содержащая кристаллы апатита, барита и айкинита, чёрные круги в марказите (зона С) – точки ЛА-ИСП-МС анализа; в – самородное золото в ассоциации с апопиритовыми теннантит-халькопиритовыми обломками; г – включения айкинита в халькопиритовых обособлениях; д – включения апатита, барита, рутила и иллита в пойкилитовом пирите (зона А); е – включения айкинита в иллите пойкилитового пирита (зона А); ж – включения айкинита, апатита в крупнозернистом пирите (зона В); з – включения галенита в марказитовой кайме конкреции. а, в – отражённый свет, б, г–з – СЭМ-фото.

Fig. 3. Microphotographs of marcasite-pyrite nodule of gossanites.

а – zonal structure (zone A – poikilitite pyrite, zone B – metacrystalline pyrite, zone C – marcasite); б – cement of nodules with apatite, barite and aikinite crystals, black circles in marcasite (zone C) points of LA ICP MS analysis; в – native gold with tennantite-chalcopyrite clasts after pyrite; г – aikinite inclusions in chalcopyrite; д – apatite, barite, rutile and illite inclusions in poikilitite pyrite; е – aikinite in clay minerals of poikilitite pyrite; ж – aikinite and apatite in metacrystalline pyrite (zone B); з – galena inclusions in marcasite (zone C). а, в – reflected light, б, г–з – SEM-photo.

и концентрируются в цементирующей массе, в качестве исключения отнесены к первой группе из-за их принадлежности к колчеданной ассоциации.

**Fe.** Содержания Fe в конкреции гораздо выше, чем в железисто-глинисто-кремнистом матриксе. Соответственно, содержания Fe в пиритовом ядре

конкреции значительно ниже, чем в каймах, за счёт точечных микровключений маложелезистых алюмосиликатов, барита, апатита и рутила. Содержания Fe во внешней части конкреции снижаются в связи с присутствием мелких включений алюмосиликатов в марказите. Минимальное количество



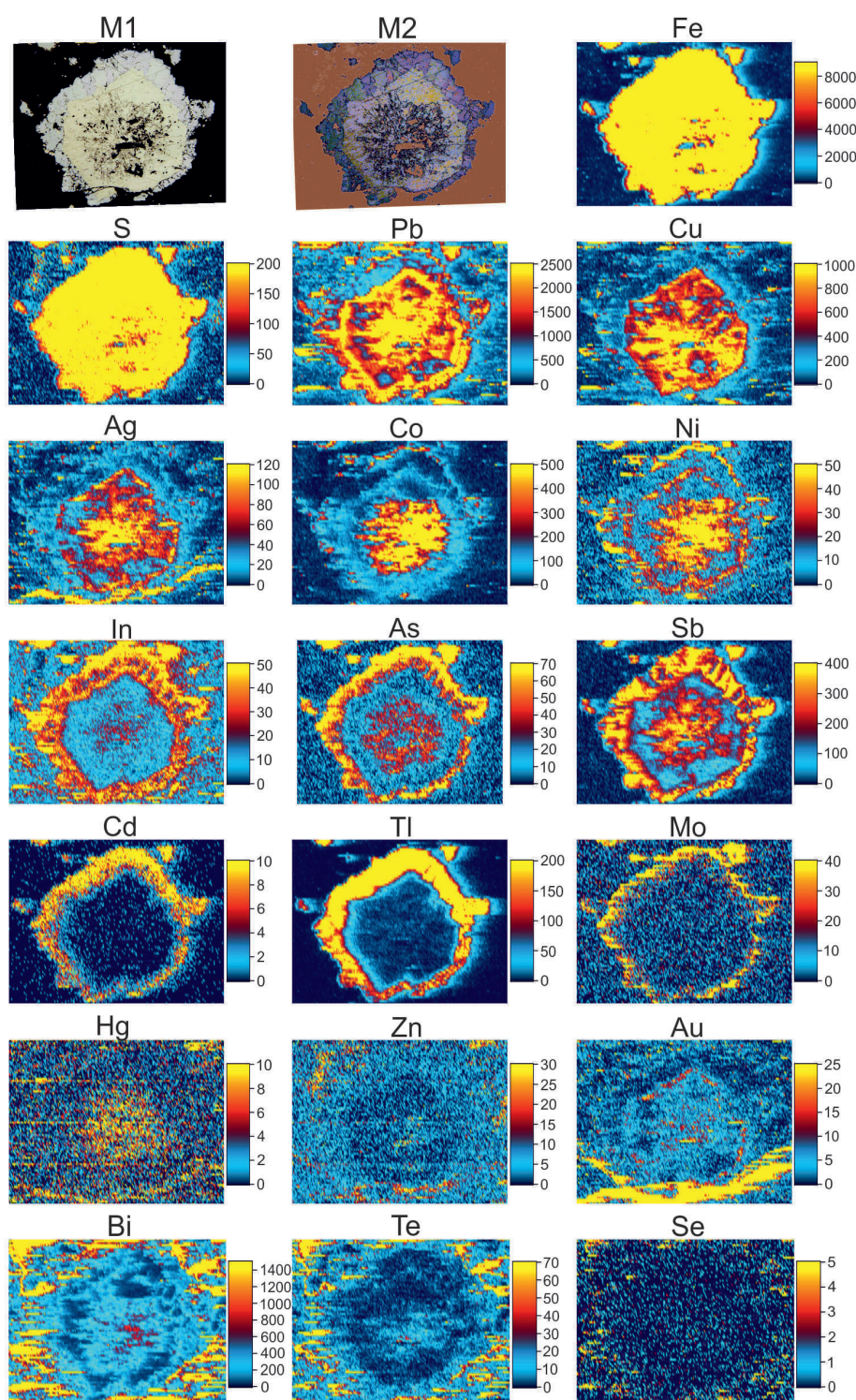


Рис. 4. Микрокарты распределения химических элементов колчеданной группы в срезе марказит-пиритовой конкреции и иллит-гематитовой цементирующей массы. Здесь и далее: цветная шкала отражает интенсивность элементов в секунду (CPS).

Fig. 4. Micromaps of distribution of chemical elements of massive sulfide group in cross section of the marcasite-pyrite nodule and illite-hematite matrix. Here and hereafter, the color scale reflects the intensity of elements per second (CPS).



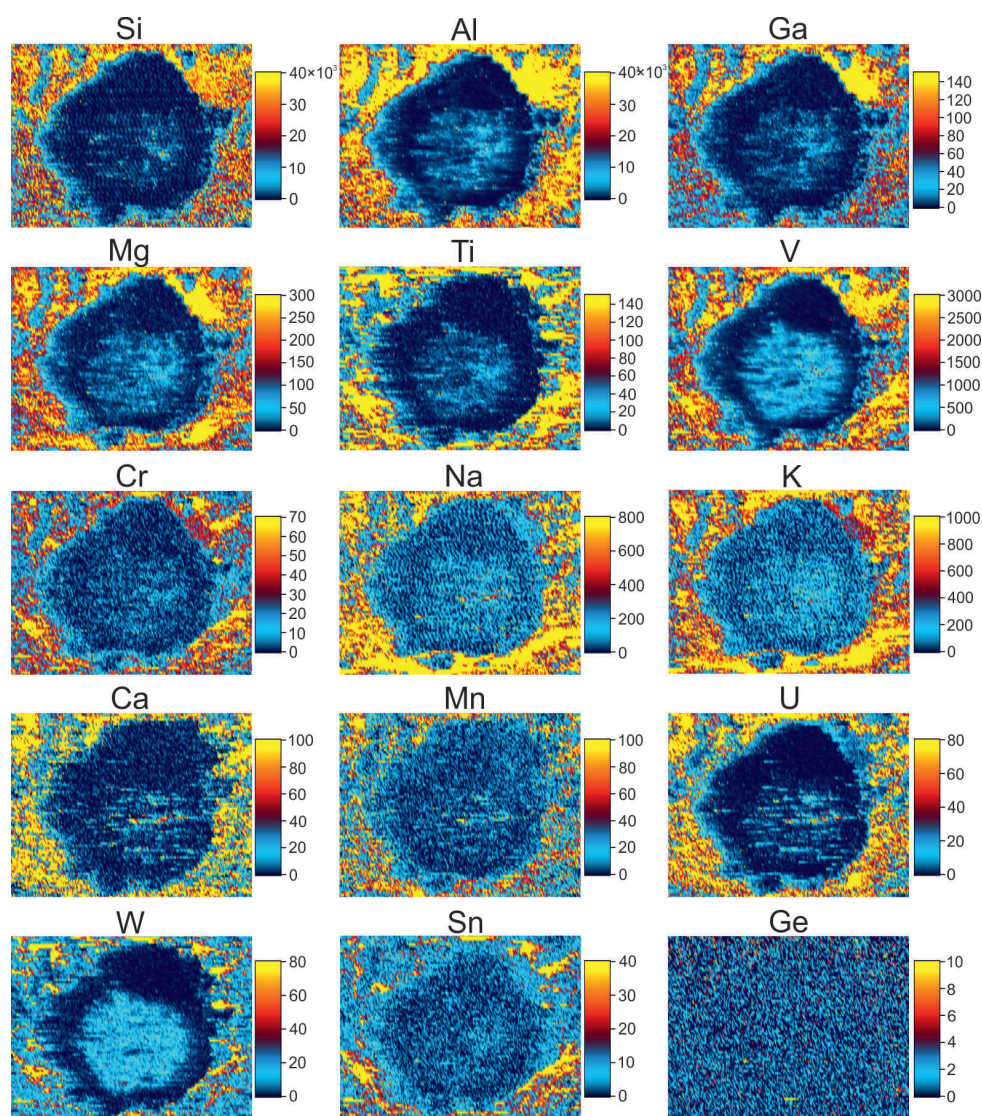


Рис. 5. Микрокарты распределения химических элементов гиалокластогенной группы в срезе марказит-пиритовой конкреции и илит-гематитовой цементирующей массы.

Fig. 5. Micromaps of distribution of chemical elements of hyaloclastic group in cross section of the marcasite-pyrite nodule and illite-hematite matrix.

Fe даже по сравнению с матриксом наблюдается на внешней поверхности конкреции, обросшей кварцем.

**S.** Распределение S соответствует распределению Fe. Минимальные значения совпадают с позицией микровключений алюмосиликатов в ядре конкреции (см. рис. 4).

**Pb.** Распределение максимальных содержаний Pb своеобразно: концентрируются не только в ядре конкреции, но и вдоль границы зон В и С преимущественно во внешнем слое зоны (см. рис. 4) и связано с многочисленными микровключения-

ми галенита (см. рис. 3з). Распределение Pb близко распределению Ag; очевидно, часть Ag изоморфно входит в состав галенита.

**Cu.** Высокие содержания Cu занимают как ядро (зона А), так и внутреннюю кайму (зона В) пиритовой конкреции, выявляя кристалломорфные очертания зоны (см. рис. 4). В ядре минимальные содержания Cu связаны с пойкилитами халькопирита, борнита, тетраэдрит-теннанита и сульфосолей Вi и Cu. Содержания Cu в наружной марказитовой кайме чуть выше, чем во вмещающей матрице. Распределение содержаний Cu в марказитовой



кайме неравномерное, напоминает распределение Ag. Однако, в матриксе встречается вкрапленное распределение максимальных содержаний Cu, обусловленное обломками халькопирита, сегрегациями борнита и тетраэдрит-теннантита.

**Ag.** Как уже предполагалось, Ag имеет, как минимум, двойственную природу. С одной стороны его распределение пространственно коррелирует с распределением как Au, так и Pb (см. рис. 4). Возможен гетеровалентный изоморфизм по схемам:  $2\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Ag}^+$  и  $2\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Sb}^{3+} + \text{Ag}^+$ . При сравнении микрокарт распределения микроэлементов выясняется, что картина локализации Ag больше напоминает картину Sb, чем Bi. Вероятно, вторая схема является более подходящей, а Bi в госсанитах концентрировался в составе известных собственных минералов (виттихенита, цумоита и сульфосолей).

**Co.** Максимальные содержания Co локализируются в пределах ядра конкреции, сложенного пойкилитовым пиритом (зона А) (см. рис. 4). Содержания Co в зонах В и С гораздо ниже. Однако, вдоль внешнего слоя зоны С встречаются точечные и послойные пятна максимальных концентраций Co. Отношение  $\text{Co}/\text{Ni}$  в ядре конкреции больше 1, но сменяется на обратное в каймах.

**Ni.** Никель, как и многие микроэлементы, концентрируется в ядре конкреции. Кроме того, наблюдаются послойные концентрации Ni вдоль внешних границ зон В и С (см. рис. 4).

**In.** Точечное распределение высоких концентраций In выявлено в центральной части ядра конкреции (см. рис. 4). Минимальные содержания, также как и многих других микроэлементов, установлены в пирите зоны В. Распределение In подчёркивает кристалломорфные очертания внешнего ограничения этой зоны. Максимальные содержания In связаны с марказитом зоны С. Обычная для In корреляция с Cu в данном случае не подтверждается результатами микротопохимии.

**As.** Мышьяк концентрируется в ядре конкреции (в зоне А) и марказитовой кайме (зона С) (см. рис. 4). В зоне В, представленной субгидральным пиритом, содержания As минимальны, как и многих других микроэлементов. Это распределение лишь отдалённо напоминает распределение Sb.

**Sb.** Несмотря на пятнистое распределение, содержания Sb очерчивают по крайней мере три геохимические зоны (см. рис. 4). Аномально высокими содержаниями сурьмы характеризуются ядро пойкилитового пирита (зона А) и внешняя кайма марказита (зона С). В зоне В содержания Sb ми-

нимальные. Однако минимальные содержания Sb чётко проявляют субгидральную форму метакристаллического пирита.

**Cd.** В отличие от предыдущих элементов, для Cd нехарактерна концентрация в ядре конкреции. В зоне «В» фиксируются невысокие содержания Cd. Максимальные его содержания связаны с марказитовой каймой зоны «С». Атоллвидное распределение Cd напоминает позиции максимальных содержаний Tl и As, а также, в меньшей степени, In и Sb. Приуроченность Cd к марказиту пока не находит объяснения (см. рис. 4).

**Tl.** В ядре угадывается лишь точечное повышение содержаний Tl. Зона В – пятнистая из-за неравномерного обеднения Tl (см. рис. 4). Наблюдается постепенное возрастание количества этого элемента по направлению к зоне С. Аномально высокие содержания Tl установлены в зоне С, сложенной марказитом. Таллий традиционно входит в состав марказита, вероятно, в виде изоморфной примеси (Масленникова, Масленников, 2007).

**Mo.** Повышенные содержания Mo окаймляют конкрецию, сконцентрировавшись в субгидральных кристаллах марказита (см. рис. 4). Носитель Mo – пирит (молибденит пока не обнаружен). Признаки концентрации Mo отсутствует в ядре конкреции и во вмещающей матрице. Одним из основных источников этого элемента считается океанская вода (Butler, Nesbitt, 1999).

**Hg.** Ртуть концентрируется в ядре конкреции и в составе прожилка, обогащённого Au и Ag (см. рис. 4). Вероятнее всего, Hg входит в состав самородного золота.

**Zn.** Несмотря на то, что в нижележащих рудокластитах встречаются сфалеритовые обломки, марказит-пиритовые конкреции, обнаруженные в госсанитах, почти не содержат Zn. Ядро конкреции обеднено Zn, за исключением его центральной части, где выделяются точечные участки повышенных содержаний Zn. В центробежном направлении содержания Zn сначала снижаются до минимума, затем резко возрастают в виде прерывистого пятнистого ореола, оконтуривающего конкрецию. Интересно, что позиции повышенных содержаний Cd и Zn не совпадают. Вероятно, Zn частично присутствует в виде изоморфной примеси в иных минералах, чем сфалерит (см. рис. 4).

**Au.** Повышенные содержания золота на микрокарте образуют точечные скопления в центральной части ядра конкреции, а также вдоль внешней границы зоны В (см. рис. 4). Интересно, что марказит,

обогащённый  $Tl$  и  $As$ , отличается низкими содержаниями золота, хотя именно эти элементы должны обеспечивать гетеровалентный изоморфизм в дисульфидах железа. Примечательно, что в матриксе обнаружено прожилковое скопление золота, как и серебра, которое хорошо отражается на микрокарте. Это скопление пространственно коррелируется с повышенными содержаниями  $K$  и  $Na$ , что пока не находит объяснения.

**Bi.** Висмут сконцентрирован в центре ядра конкреции (см. рис. 4). По направлению к краевой части ядра конкреции содержания  $Bi$  постепенно снижаются. Зона обеднения («В»)  $Bi$  представлена прерывистыми послойными участками, чередующимися по окружности с пятнами повышенных содержаний. В марказитовой кайме содержания  $Bi$  чуть выше, чем в зоне В. Изредка встречаются небольшие вкрапления аномально высоких содержаний, вероятно, за счёт собственных висмутовых минералов. Основное количество  $Bi$  сконцентрировано в матриксе в пространственной корреляции с теллуром. Несмотря на присутствие айкинита, виттихенита и других сульфосолей висмута, отчётливой пространственной корреляции висмута с медью не наблюдается.

**Te.** Повышенные концентрации  $Te$  отмечены в центральной части ядра конкреции, а также во вмещающем матриксе (см. рис. 4). В матриксе максимальные содержания теллура пространственно совпадают с максимальными содержаниями  $Bi$ . Очевидно, в госсанитах сохранились незначительные реликты кавацулита в халькопирите обломков палеокурильщиков на этом месторождении (Revan et al., 2014). Однако, электронно-зондовыми исследованиями выявлены лишь сульфосоли висмута и колорадоит.

**Se.** Маказит-пиритовая конкреция содержит немного  $Se$ , распределение которого не показывает какой-либо скрытой геохимической зональности (см. рис. 4). Точечное распределение высоких содержаний  $Se$  в цементирующей массе госсанита связано с включениями селенистого ( $Se$  до 1600 г/т) халькопирита.

**Si.** Распределение  $Si$  близко распределению  $Al$ .  $Si$  асимметрично обогащает ядро конкреции (зона А) (см. рис. 5). Другая часть его сосредоточена вдоль внешней границы зоны С. Максимальные содержания  $Si$  имеет точечное распределение за счёт микровключений алюмосиликатов и кварца.

**Al.** Обогащение  $Al$  ядра конкреции, в сравнении с распределением  $Si$ , более отчётливое – почти

сплошное за счёт проявления ещё более тонких микровключений алюмосиликатов. При этом в центре ядра содержания алюминия максимальные в виде сконцентрированных точек и пятен (см. рис. 5).

**Ga.** Повышенные содержания  $Ga$  занимают позицию ядра конкреции. Менее отчётливым выглядит обогащение  $Ga$  наружной части марказитовой каймы на фоне аномально высоких содержаний этого элемента в матриксе. Максимальные содержания  $Ga$  в матриксе пространственно коррелируют с максимальными содержаниями  $Al$ . Известно, что  $Ga^{3+}$  может входить в структуру гидрослюд, изоморфно замещая  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  (Ковальская и др., 2015). В слюдах Ново-Шемурского месторождения (Северный Урал), например, содержания  $Ga$  достигают 12 мас. % (Сафина и др., 2017) (см. рис. 5).

**Mg.** Позиция повышенных содержаний  $Mg$  коррелирует с распределением калия. Вероятно, иллит содержит магний. Срастаний иллита с хлоритом не обнаружено (см. рис. 5).

**Ti.** Слабая концентрация  $Ti$  выявлена в ядре конкреции, очевидно, за счёт реликтовых микровключений лейкоксена. В наружной зоне С встречаются его максимальные содержания в виде чётко очерченных пятен. Предполагается, что они связаны с новообразованными включениями рутила в марказите (см. рис. 5).

**V.** Ванадий в незначительном количестве концентрируется в ядре конкреции (зона А). Обоеднение  $V$  охватывает как пиритовую (зона В), так и марказитовую (зона С) каймы. Лишь во внешнем слое конкреции на границе с матриксом содержания  $V$  возрастают, возможно, за счёт матрикса, обогащённого этим элементом. Максимальные количества  $V$  приурочены к цементирующей массе, что, скорее всего, свидетельствует в пользу гиалокластогенной природы этого элемента. Распределение  $V$  в пределах конкреции аналогично позициям  $Cr$ ,  $K$  и  $Al$  (см. рис. 5).

**Cr.** Зональность в распределении  $Cr$  соответствует зональности  $V$  и, частично, элементов, входящих в состав алюмосиликатов. Хромом незначительно обогащены ядро и наружная часть марказитовой каймы конкреции. Максимальные концентрации  $Cr$ , как и  $V$ ,  $Al$ ,  $Mg$ ,  $K$ , распространены в цементирующей массе.

**Na.** Натрий, судя по распределению, скорее всего связан с иллитом (см. рис. 5).

**K.** Концентрация  $K$  в ядре конкреции обязана реликтовым включениям иллита, заместившего гиалокласты. Поэтому калия много и в матриксе

апогиалокластитовых госсанитов. Предполагается, что К в марказитовой кайме может быть связан с новообразованной гидрослюдой. Создается впечатление, что значительная часть такой гидрослюды присутствует в виде вкрапленного ореола вокруг конкреции (см. рис. 5).

**Са.** Кальций в основном концентрируется в ядре конкреции, вероятно, связан не с реликтами плагиоклаза, а с обильными вкрапленниками апатита (см. рис. 5).

**Mn.** В данной конкреции пирит и марказит не являются концентраторами Mn. Основное его количество связано с цементирующей массой. Лишь отдельные точечные участки, сходные с распределением Са, высвечиваются в ядре конкреции. Очевидно, они связаны с микровключениями марганцовистого апатита (см. рис. 5).

**U.** Повышенные содержания U сосредоточены в ядре конкреции, а также во внешней части наружной марказитовой каймы. Зона обеднения («В») ураном проявлена отчётливо и с постепенной внутренней и резкой внешней границами. Значительные содержания U сосредоточены в матриксе. Распределение U в конкреции коррелируется с распределением Са и Mn, что свидетельствует о концентрации U в апатите (см. рис. 5).

**W.** Распределение W в значительной степени повторяет локализацию Ti (см. рис. 5). Особенно это касается максимальных содержаний в матриксе, окружающем марказит-пиритовую конкрецию. Не менее отчётливо оконтурено ядро, выявляемое по умеренным содержаниям W (зона А) на фоне значительного обеднения этим элементом (зона В). В данном случае пока не доказано, что концентратором W является рутил.

**Sn.** Распределение содержаний Sn подобно распределению содержаний Zn. Содержания Sn в центре ядра чуть выше, чем во внутренней кайме (в зоне В). Во внешней кайме (зона С) его содержания повыше, чем в ядре. Более того, в зоне С встречаются крупные включения и прожилки с максимальными содержаниями Sn. Ореол таких же прожилок и сегрегаций в матриксе, казалось бы, оконтуривает конкрецию. Природа таких прожилок пока не выяснена (см. рис. 5).

**Ge.** Большинство точечных повышенных содержаний Ge рассеяно в матриксе госсанита (см. рис. 5).

### Локальный типохимизм дисульфидов железа

Статистические данные по химическому составу дисульфидов железа каждой зоны приведены в таблице 1. Средние арифметические содержания в большинстве случаев хорошо согласуются со значениями медианы и средних геометрических данных. Однако, содержания Ва и Са в некоторых зонах значительно варьируют, вплоть до логнормального распределения. В этих случаях при интерпретациях учитывались значения медианы и среднего геометрического.

В таблице 2 представлены результаты расчётов коэффициентов концентрации химических элементов в каждой зоне относительно средних содержаний в целом по конкреции.

Пойкилитовый пирит **зоны А** является носителем большинства химических элементов, среди которых наиболее ярко проявили себя литофильные (Si, K, Al, Ca, Ga, Mg, Ti) и сидерофильные (Cr, V, Co, Ni, Mn). Все эти элементы входят в состав нерудных включений, представленных алюмосиликатами (в основном иллитом) и апатитом. В этой же зоне отмечаются максимальные концентрации халькофильных элементов – Bi, Cu, Pb и Te, возможно, за счёт галенита, теллуридов и сульфосолей. Более высокие содержания Ва в этой зоне обусловлены наличием барита; умеренно концентрируются Ag и U.

Метасоматический поликристаллический пирит **зоны В** обеднён большинством элементов-примесей. Содержания Au, Cu, Pb чуть выше среднего. Однако, они уступают содержаниям в предыдущей зоне.

В **зоне С** доминируют микроэлементы литогенно-водородной ассоциации, часть из которых, вероятно, связана с поступлением из морской воды (Mo, As) (Butler, Nesbitt, 1999), или из разложившихся алюмосиликатов (Ti). Содержания большинства элементов, локализующиеся в начале концентрационного ряда, не очень высокие.

### Минералого-геохимические ассоциации

Методом максимального корреляционного пути (Смирнов, 1981) по матрице коэффициентов корреляции для каждой зоны и в целом для конкреции определены минералого-геохимические ассоциации, которые могут предположительно интерпретироваться как собственные минеральные формы, так и изоморфная примесь в минералах (табл. 3).



Таблица 1

**Химический состав (г/т) дисульфидов железа марказит-пиритовой конкреции  
в госсанитах медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос  
(Понтиды, Турция) по данным ЛА-ИСП-МС**

Table 1

**Chemical composition (ppm) of iron disulfides of marcasite-pyrite nodules in gossanites of the Lahanos  
massive sulfide deposit (Pontides, Turkey) according to LA-ISP-MS**

| Зона     | n  |          | V   | Cr   | Mn  | Fe*  | Co   | Ni   | Cu   | Zn   | Ga  | Ge    | As   |
|----------|----|----------|-----|------|-----|------|------|------|------|------|-----|-------|------|
| <b>A</b> | 24 | x        | 214 | 13   | 3.5 | 46.0 | 122  | 52   | 1903 | 10   | 3.6 | 2.3   | 193  |
|          |    | $\sigma$ | 102 | 6.9  | 2.4 | 0.1  | 63   | 28   | 748  | 20   | 2.5 | 0.2   | 77   |
|          |    | m        | 201 | 12   | 2.4 | 46.0 | 119  | 46   | 1834 | 3.3  | 3.5 | 2.3   | 185  |
|          |    | g        | 196 | 12   | 2.9 | 46.0 | 109  | 47   | 1767 | 3.4  | 3.0 | 2.3   | 182  |
| <b>B</b> | 30 | x        | 25  | 1.6  | 1.3 | 46.2 | 12   | 28   | 1225 | 4.6  | 0.6 | 2.2   | 38   |
|          |    | $\sigma$ | 25  | 1.4  | 1.3 | 0.1  | 4.6  | 19   | 416  | 4.2  | 0.7 | 0.1   | 26   |
|          |    | m        | 21  | 1.3  | 0.9 | 46.2 | 12   | 22   | 1277 | 3.6  | 0.4 | 2.2   | 29   |
|          |    | g        | 17  | 1.2  | 1.0 | 46.2 | 11   | 21   | 1137 | 2.5  | 0.4 | 2.2   | 33   |
| <b>C</b> | 30 | x        | 54  | 4.3  | 2.6 | 46.3 | 8.1  | 14   | 162  | 14   | 1.9 | 2.6   | 290  |
|          |    | $\sigma$ | 84  | 6.7  | 1.3 | 0.1  | 6.7  | 10   | 182  | 2.6  | 3.0 | 0.2   | 107  |
|          |    | m        | 26  | 1.7  | 2.3 | 46.3 | 7.4  | 11   | 113  | 13   | 0.7 | 2.6   | 252  |
|          |    | g        | 25  | 1.9  | 2.4 | 46.3 | 6.3  | 12   | 119  | 13   | 0.8 | 2.6   | 274  |
| Зона     | n  |          | Se  | Mo   | Ag  | Cd   | In   | Sn   | Sb   | Te   | W   | Au    | Hg   |
| <b>A</b> | 24 | x        | 10  | 1.2  | 30  | 0.2  | 2.2  | 1.3  | 128  | 44   | 17  | 1.6   | 14   |
|          |    | $\sigma$ | 4.4 | 0.3  | 23  | 0.1  | 0.6  | 0.5  | 41   | 34   | 4.7 | 1.4   | 4.8  |
|          |    | m        | 8.8 | 1.2  | 24  | 0.1  | 2.2  | 1.2  | 127  | 35   | 17  | 1.2   | 15   |
|          |    | g        | 8.8 | 1.2  | 26  | 0.1  | 2.1  | 1.2  | 122  | 36   | 16  | 1.3   | 13   |
| <b>B</b> | 30 | x        | 4.4 | 0.8  | 15  | 3.8  | 2.6  | 0.3  | 73   | 27   | 2.4 | 1.4   | 3.9  |
|          |    | $\sigma$ | 1.5 | 0.7  | 6.3 | 4.4  | 1.4  | 0.1  | 25   | 19   | 2.7 | 1.1   | 2.4  |
|          |    | m        | 4.5 | 0.5  | 14  | 1.9  | 2.1  | 0.3  | 73   | 23   | 1.2 | 1.1   | 3.4  |
|          |    | g        | 4.1 | 0.6  | 13  | 1.2  | 2.3  | 0.3  | 68   | 20   | 1.1 | 0.9   | 3.3  |
| <b>C</b> | 30 | x        | 5.5 | 22   | 2.9 | 37   | 5.4  | 1.7  | 194  | 36   | 1.0 | 0.6   | 0.4  |
|          |    | $\sigma$ | 3.0 | 17   | 2.2 | 8    | 2.2  | 1.2  | 55   | 28   | 1.6 | 1.5   | 0.4  |
|          |    | m        | 4.7 | 15   | 2.2 | 38   | 4.9  | 1.2  | 191  | 22   | 0.5 | 0.3   | 0.3  |
|          |    | g        | 4.7 | 17   | 2.4 | 36   | 5.1  | 1.4  | 186  | 27   | 0.5 | 0.3   | 0.3  |
| Зона     | n  |          | Tl  | Pb   | Bi  | Mg   | Al   | Si   | K    | Ca   | Ti  | Ba    | U    |
| <b>A</b> | 24 | x        | 2.6 | 2057 | 161 | 16   | 2441 | 4063 | 56   | 4136 | 67  | 12769 | 2.1  |
|          |    | $\sigma$ | 0.8 | 716  | 76  | 11   | 1949 | 3859 | 32   | 4017 | 32  | 24557 | 1.8  |
|          |    | m        | 2.5 | 2068 | 148 | 15   | 2168 | 3015 | 54   | 2275 | 62  | 559   | 1.2  |
|          |    | g        | 2.4 | 1933 | 147 | 14   | 1940 | 3088 | 49   | 2441 | 60  | 214   | 1.5  |
| <b>B</b> | 30 | x        | 18  | 1666 | 49  | 2.1  | 337  | 790  | 8.5  | 698  | 4.7 | 2115  | 0.3  |
|          |    | $\sigma$ | 23  | 750  | 44  | 2.9  | 519  | 703  | 10   | 1774 | 5.2 | 9220  | 0.8  |
|          |    | m        | 8.6 | 1541 | 35  | 1.3  | 209  | 601  | 7.1  | 40   | 2.5 | 0.03  | 0.05 |
|          |    | g        | 8.7 | 1459 | 35  | 1.3  | 183  | 654  | 5.8  | 59   | 2.4 | 0.21  | 0.04 |
| <b>C</b> | 30 | x        | 129 | 1051 | 52  | 4.9  | 1326 | 1879 | 22   | 853  | 16  | 1365  | 0.7  |
|          |    | $\sigma$ | 52  | 770  | 24  | 7.9  | 2360 | 3013 | 28   | 2265 | 45  | 3878  | 1.8  |
|          |    | m        | 125 | 782  | 44  | 1.9  | 467  | 810  | 13   | 24   | 1.4 | 0.1   | 0.1  |
|          |    | g        | 118 | 817  | 47  | 1.9  | 372  | 1022 | 12   | 49   | 1.6 | 0.7   | 0.1  |

*Примечание.* Статистические данные: x – среднее арифметическое,  $\sigma$  – стандартное отклонение, m – медиана, g – среднее геометрическое, n – количество анализов. Зоны конкреции: A – пойкилитовый пирит ядра; B – метасоматический пирит внутренней каймы; C – марказит внешней каймы; \*содержания Fe в мас. %.

*Note:* Statistical data: x – arithmetic mean,  $\sigma$  – standard deviation, m – median, g – geometric mean, n – number of analyzes. Zones of nodule: A – poikilitite pyrite nucleus; B – metacrystals of pyrite of the inner rim; C – marcasite of the outer rim. \*Fe content in wt. %.

Таблица 2

**Коэффициенты концентрации химических элементов в дисульфидах  
по зонам марказит-пиритовой конкреции**

Table 2

**Concentration coefficients of chemical elements in disulfides along the zones  
of marcasite-pyrite nodule**

| Минерал  | Зона |    | Коэффициенты концентрации |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------|------|----|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Пирит-А  | А    | n  | Co                        | W    | Ba   | Ti   | Hg   | V    | Ca   | Mg   | Cr   | U    | K    |
|          |      | 24 | 2.90                      | 2.79 | 2.61 | 2.54 | 2.54 | 2.39 | 2.38 | 2.29 | 2.22 | 2.17 | 2.08 |
|          |      |    | Ag                        | Bi   | Si   | Al   | Ga   | Cu   | Ni   | Se   | Mn   | Au   | Pb   |
|          |      |    | 2.03                      | 1.96 | 1.92 | 1.89 | 1.88 | 1.83 | 1.74 | 1.53 | 1.45 | 1.36 | 1.32 |
|          |      |    | Te                        | Sn   | As   | Zn   | Fe   | Sb   | Ge   | In   | Mo   | Tl   | Cd   |
|          |      |    | 1.25                      | 1.15 | 1.12 | 1.06 | 1.00 | 0.97 | 0.97 | 0.63 | 0.15 | 0.05 | 0.01 |
| Пирит-В  | В    | n  | Au                        | Cu   | Pb   | Fe   | Ag   | Ni   | Ge   | Te   | In   | Se   | Hg   |
|          |      | 30 | 1.18                      | 1.18 | 1.07 | 1.00 | 0.98 | 0.93 | 0.92 | 0.78 | 0.75 | 0.70 | 0.70 |
|          |      |    | Bi                        | Mn   | Sb   | Zn   | Ba   | Ca   | W    | Si   | Tl   | U    | Ga   |
|          |      |    | 0.60                      | 0.56 | 0.55 | 0.50 | 0.43 | 0.40 | 0.39 | 0.37 | 0.34 | 0.32 | 0.32 |
|          |      |    | K                         | Sn   | Mg   | Co   | V    | Cr   | Al   | Cd   | As   | Ti   | Mo   |
|          |      |    | 0.31                      | 0.31 | 0.29 | 0.29 | 0.28 | 0.28 | 0.26 | 0.26 | 0.22 | 0.18 | 0.09 |
| Марказит | С    | n  | Mo                        | Cd   | Tl   | As   | Sn   | In   | Sb   | Zn   | Ge   | Mn   | Al   |
|          |      | 30 | 2.59                      | 2.53 | 2.42 | 1.68 | 1.58 | 1.55 | 1.47 | 1.46 | 1.11 | 1.09 | 1.03 |
|          |      |    | Te                        | Fe   | Ga   | Si   | Se   | K    | Cr   | U    | Mg   | Pb   | Bi   |
|          |      |    | 1.02                      | 1.00 | 0.98 | 0.89 | 0.87 | 0.82 | 0.74 | 0.74 | 0.68 | 0.67 | 0.63 |
|          |      |    | V                         | Ti   | Au   | Ca   | Ni   | Ba   | Ag   | Co   | W    | Cu   | Hg   |
|          |      |    | 0.61                      | 0.59 | 0.53 | 0.49 | 0.47 | 0.28 | 0.20 | 0.19 | 0.17 | 0.16 | 0.07 |

Таблица 3

**Ассоциации химических элементов в дисульфидах железа марказит-пиритовой конкреции в  
госсанитах медно-цинков-колчеданного месторождения Лаханос**

Table 3

**Assemblages of chemical elements in iron disulfides of marcasite-pyrite nodules  
in gossanites of the Lahanos massive sulfide deposit**

| Минерал                      | Зона  | Ассоциации                                                                                                                                                    |
|------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Пирит –А                     | А     | I(Cr+V) + II(Co+Bi+Ni) + III(K+Al+Ga) + IV(Mg+Si+Zn) + V(As+Sn+Ti) + VI(W+Mo) + VII(Cu+Se+Te) + VIII(Ag+Au+Ba) + IX(Mn+Ca+U) + Ge + X(In+Sb+Hg+Pb+Tl+Cd)      |
| Пирит-В                      | В     | I(U+Ca+Mn) + II(Mo+Mg+K) + III(Si+Ga+Al) + IV(Cr+V) + Sn + V(Ti+W+As) + Te + VI(In+Cd+Tl+Bi+Ni+Co+Zn) + VII(Pb+Au+Ag+Sb) + VIII(Cu+Se) – Ge – Ba – Hg.        |
| Марказит                     | С     | I(Si+Al+Ga+Mg+K) + II(U+Ca+Mn) + III(V+Cr) + IV(W+Ti+Au) + V(Te+Pb) + VI(Se+Bi+Ag+Cu) + VII(Ni+In) + Sn+VIII(As+Mo) + IX(Co+Hg) – Ge – Cd – Tl – Zn – Sb – Ba |
| Пирит-А + пирит-В + марказит | А+В+С | I(K+Mg) + II(Ga+Al+Si) + III(Cr+V) + IV(Co+Bi+Ni) + Pb + V(Hg+W+Ti) + VI(U+Ca+Mn) + Ba + VII(Ag+Cu) + VIII(Se+Te) + Au – IX(Zn+Ge+As+Sn+Mo+In) + X(Cd+Tl+Sb). |

Для пирита-А *зоны А* построен ряд из десяти геохимических ассоциаций. Первая ассоциация представлена устойчивой парой V и Cr, имеющейся и в других зонах. Очевидно, эта пара связана с гиалокластогенной составляющей, поскольку наблюдаются сильные связи обоих элементов с K, Si, Mg, Al и Ga, составляющих иллит (рис. 6). Известно, что  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{V}^{3+}$  замещают  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрической позиции слюд (Иванов, 1996). К этой же группе относится третья ассоциация, представленная K, Al и Ga. Она ещё раз доказывает, что основное количество Ga входит в состав иллита в виде изоморфной примеси по известной схеме  $\text{Ga}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$  (Ковальская и др., 2015). Четвёртая ассоциация ( $\text{Mg} + \text{Si} + \text{Zn}$ ) не исключает возможности замещения части  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$  именно в иллите, поскольку хлорит в данном случае не обнаружен. Следует отметить отсутствие значимой связи Zn и Cd, характерной для сфалерита. Формула иллита в этом случае, вероятно, должна иметь следующий вид:  $(\text{K}, \text{Na})_{x+y}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn})_x(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}, \text{V})_{2-x}$

$[\text{Si}_{4-y}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_y]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Ассоциация As с Sn и Ti показывает, что эти элементы концентрируются, скорее всего, в составе гиалокластогенных микровключений в мышьяковистом пирите. Пятая и шестая ассоциации, представленные элементами гидrogenной (Mo, As) и литогенной (Sn, Ti, W) групп, вероятно, указывают на участие океанской воды в процессах преобразования гиалокластитов.

Cr и V тесно связаны с ассоциацией Co, Ni и Bi. Именно пойкилитовый пирит, характеризующийся высокими содержаниями Co и Ni (рис. 7), содержит многочисленные микровключения минералов висмута, среди которых установлены айкинит  $\text{PbCuBiS}_3$ , виттихенит  $\text{Cu}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{BiS}_3$  и эмплектит  $\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Bi}_{1.0}\text{S}_2$ , рассеянные также и в основной массе госсанитов (Аюпова и др., 2013). Теллуриды висмута в марказит-пиритовой конкреции встречаются гораздо реже.

Седьмая ассоциация свойственна микровключениям высокотемпературного халькопирита, в состав которого обычно изоморфно входят  $\text{Se}^{2-}$

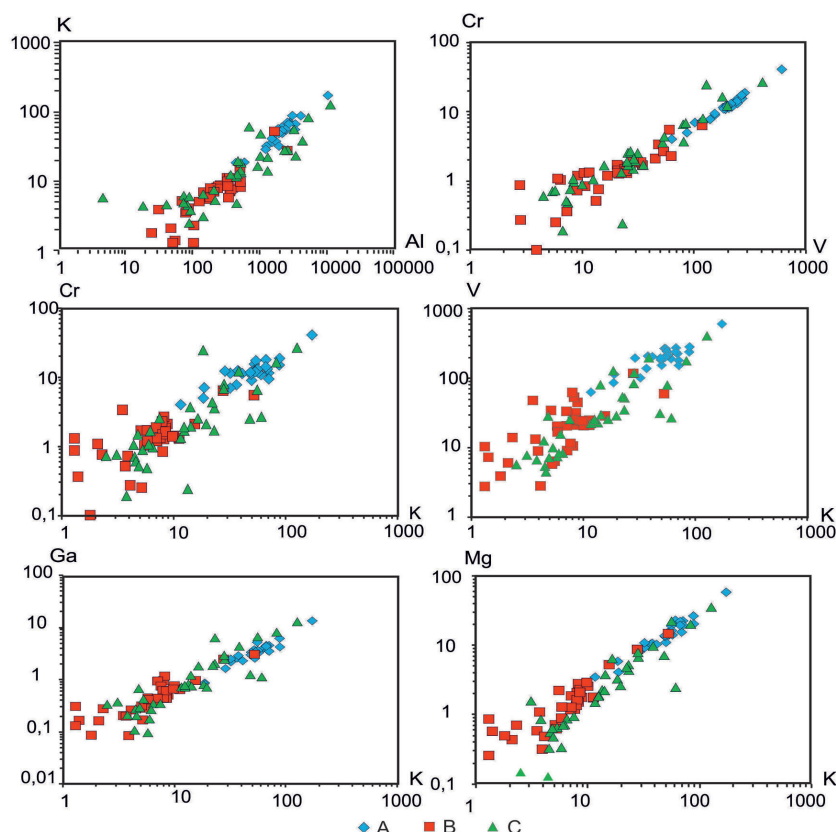


Рис. 6. Диаграммы зависимостей содержаний Al, Cr, V, Ga, Mg и K (г/т) в марказит-пиритовой конкреции.

Здесь и на рисунках 7–11: А – пойкилитовый пирит ядра, В – кристаллический пирит внутренней каймы, С – марказит внешней каймы.

Fig. 6. Correlations of Al, Cr, V, Ga, Mg and K (ppm) contents in marcasite-pyrite nodule.

Here and in Figures 7–11: A – poikilitite pyrite of the nucleus, B – crystalline pyrite of the inner rim, C – marcasite of the outer rim.



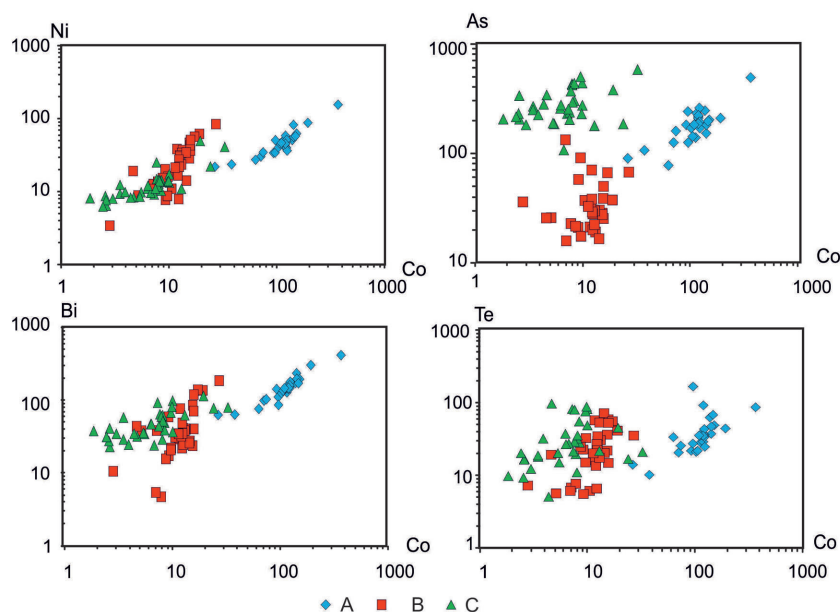


Рис. 7. Диаграммы зависимостей содержаний Ni, As, Bi, Te от содержания Co (г/т) в марказит-пиритовой конкреции.

Fig. 7. Correlations of Ni, As, Bi, Te, and Co contents (ppm) in marcasite-pyrite nodule.

и  $\text{Te}^{2-}$  (рис. 8). Содержания Se и Te в рассеянных по соседству осколках халькопирита «чёрных курильщиков» достигают 0.2 и 1.1 мас. %. В таком халькопирите можно встретить кавачулит, гессит и виттихенит (Масленников и др., 2011; Revan et al., 2014). Отмечается корреляция содержаний Te и Se и с содержаниями Cu, что связано с множественной природой Cu, Se, Te и Bi, которые также входят в составы соответствующих сложных сульфосолей и борнита. Более того, нельзя исключить изоморфное вхождение  $[\text{Te}_2]^{2-}$  и  $[\text{Se}_2]^{2-}$  непосредственно в состав пирита. Вхождение селена в структуру сульфидов делает более вероятным и вхождение теллура, имеющего больший ионный радиус (Урусов, 1987).

Восьмая ассоциация отражает золото-баритовый парагенезис, распространённый в госсанитах. Содержания Au в ассоциации с баритом достигают 8 г/т на фоне минимальных содержаний (0.5 г/т). Этот парагенезис возникал на стадии гальмиролиза сульфидно-гиалокластитовых осадков и, вероятно, уже существовал к началу роста конкреции. Об этом свидетельствуют многочисленные включения кристаллов барита в центральной части ядра конкреции, а также приуроченность максимальных содержаний золота к этим же участкам.

Девятая ассоциация (Ca + Mn + U) устойчиво повторяется в каждой зоне (рис. 9). В основе ассоциации – апатит, часто встречающийся в марказит-пиритовой конкреции. Вероятно, корреляция кальция с марганцем – это отражение изоморфизма

в апатите по схеме:  $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ . Хотя минеральная форма U в марказит-пиритовой конкреции и госсанитах под электронным микроскопом не обнаружена, можно надеяться, что основным минералом является уранинит, распространённый в современных и древних продуктах субмаринного окисления сульфидных отложений. Можно предполагать, что осаждение уранинита  $\text{UO}_2$  происходило синхронно с апатитом и  $\text{Mn}^{2+}$  в благоприятных для этого восстановительных условиях в нижней части слоя осадка, которые могли возникать при окислении тонкодисперсных сульфидов в его верхней части. U мог сорбироваться на поверхности окисляющихся в океанской воде сульфидов (Butler, Nesbitt, 1999) и может концентрироваться в апатите в сорбированном состоянии до 1 мас. % (Иванов, 1997).

Десятая ассоциация, вероятно, отражает тонкие срастания минералов галенит-сфалерит-блекловородного парагенезиса. Все представленные элементы могут изоморфно участвовать в составах галенита (Pb, Tl, Sb), теннантита-тетраэдрита (Sb, Hg, Cd) и сфалерита (Cd, In, Hg) (см. табл. 3). По результатам электронно-зондового микроанализа, в марказит-пиритовой конкреции распространённым минералом является галенит.

Ассоциации химических элементов, рассчитанные для пирита-В **зоны В** сходны рассчитанным для зоны А. На первое место выступает ассоциация U, Ca и Mn, вероятно, свидетельствующая о совместном отложении уранинита и марганцовистого каль-

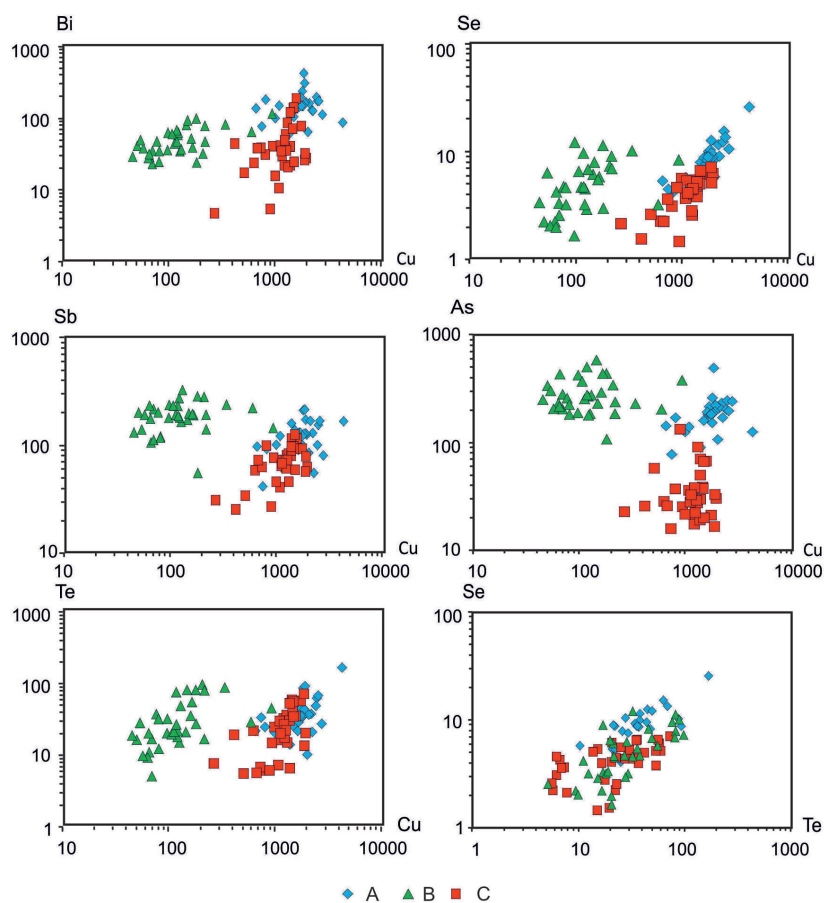


Рис. 8. Диаграммы соотношений содержаний Bi, Se, Sb, As и Te от содержания Cu (г/т) в марказит-пиритовой конкреции.

Fig. 8. Correlations of Bi, Se, Sb, As, Te, and Cu contents (ppm) in marcasite-pyrite nodule.

цита. Присутствие Mo, который обычно считается водородным элементом (Butler, Nesbitt, 1999), может свидетельствовать в пользу участия океанской воды в формировании иллита. Третья и четвёртая ассоциации, как и в предыдущей зоне, связаны с алюмосиликатами. Пятая ассоциация ещё раз подтверждает концентрацию литогенных элементов, таких как Ti и W в мышьяковистых разновидностях пирита. Шестая ассоциация характеризует сфалерит-виттихенитовый парагенезис, седьмая – золото-галенитовый. Восьмая ассоциация соответствует микровключениям халькопирита, обогащённым селеном (см. табл. 3).

Ассоциации химических элементов в марказит-пиритовой зоне С во многом совпадают с данными микро-топохимии. В марказите зоны С по сравнению с пиритом других зон концентрируются Sb, As, Mo, Tl, Cd и In. Корреляция As и Mo подтверждает их пространственное совмещение в наружном слое марказитовой каймы (рис. 10). Не исключено, что оба элемента сорбировались из океанской воды на

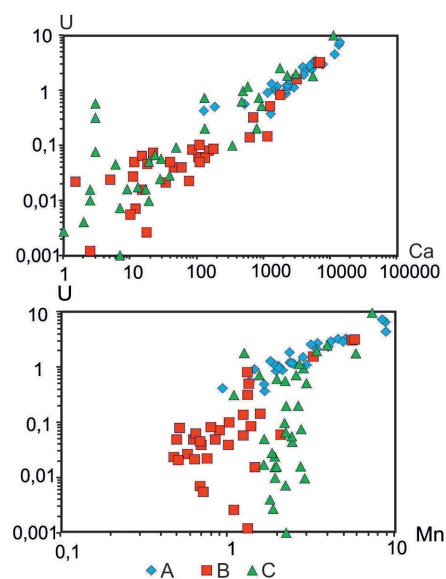


Рис. 9. Прямая зависимость содержаний Ca и Mn от содержания U (г/т) в марказит-пиритовой конкреции.

Fig. 9. Correlations of Ca, Mn and U contents (ppm) in marcasite-pyrite nodule.

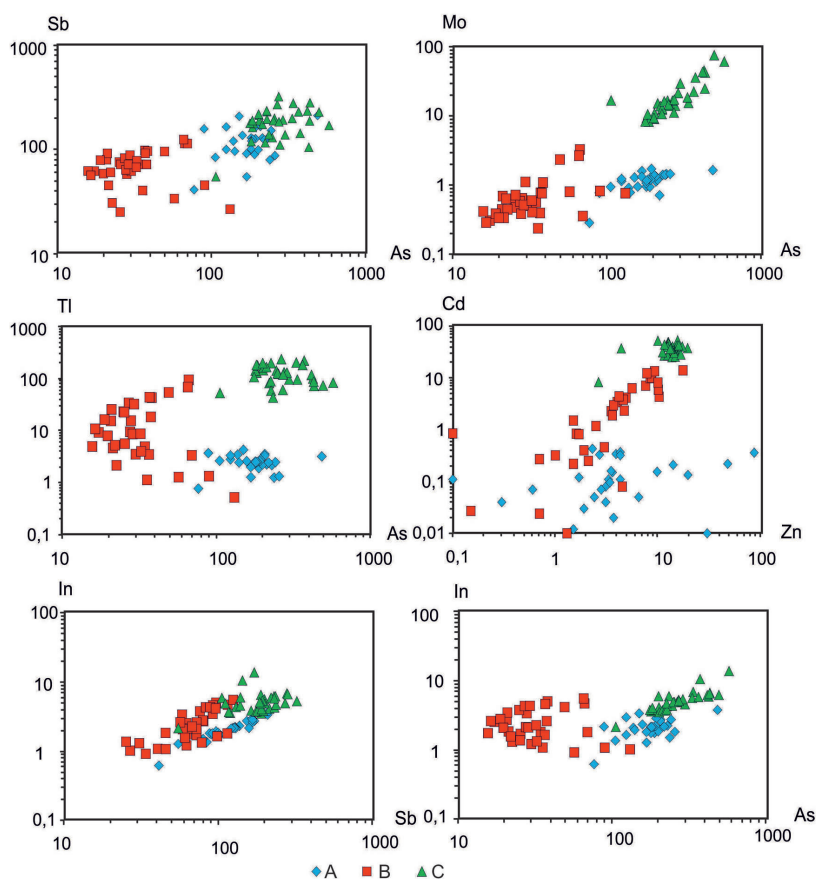


Рис. 10. Диаграммы зависимостей содержаний Sb, As, Tl, Mo, Zn, Cd и In (г/т) в марказит-пиритовой конкреции.  
Fig. 10. Correlations of Sb, As, Tl, Mo, Zn, Cd, and In contents (ppm) in marcasite-pyrite nodule.

заключительной стадии формирования марказит-пиритовой конкреции. Интересно, что Tl и Cd, концентрирующиеся в марказитовой кайме находятся в конце корреляционного пути вне каких-либо связей с другими элементами (см. табл. 3). Корреляция As, Cd и Mo подтверждает их пространственное совмещение в наружном слое марказитовой каймы (см. рис. 10). Не исключено, что оба элемента сорбировались из металлоносных рассолов, оставшихся после трансформации океанской воды и окисления сфалерита на заключительной стадии формирования марказит-пиритовой конкреции. Обращает на себя внимание отсутствие корреляции между Zn и Cd, которая обычно свойственна сфалериту. При этом максимальные содержания Cd превосходят содержания Zn, что может свидетельствовать в пользу присутствия гринокита или хоулеита (CdS). Однако, эти минералы не обнаружены электронно-зондовым микроанализом.

Неожиданной является ассоциация Pb и Te (см. табл. 3), поскольку алтаит в госсанитах пока не обнаружен. Содержания Te в среднем в двадцать раз меньше, чем Pb (рис. 11). Вероятно, он изоморфно

входит в состав широко распространённого галенита, как и другие элементы (Ag, Sb, Bi, Se), находящиеся в прямой зависимости от содержаний Pb (см. рис. 11).

Судя по корреляции с Ag, золото находится в виде нановключений самородного золота, как и в других зонах. Однако, содержания Ag на порядок превосходят содержания Au, по сравнению с теми, которые установлены для вкрапленников самородного золота в ассоциации с гесситом (Revan et al., 2014). В пределах марказит-пиритовой конкреции гессит не встречен. Корреляция между Ag и Te отсутствует (см. рис. 10). Сильные связи Ag с Cu, Bi, Se (см. табл. 3) указывают на наличие борнита, который является обычным концентратором этих элементов (Масленникова, Масленников, 2007), и в виде вкрапленности распространён в госсанитах (Аюпова и др., 2013).

Методом максимального корреляционного пути по всей выборке ЛА-ИСП-МС анализов дисульфидов железа данной марказит-пиритовой конкреции выявлены общие минералогическо-геохимические ассоциации химических элементов (см. табл. 3). Первые



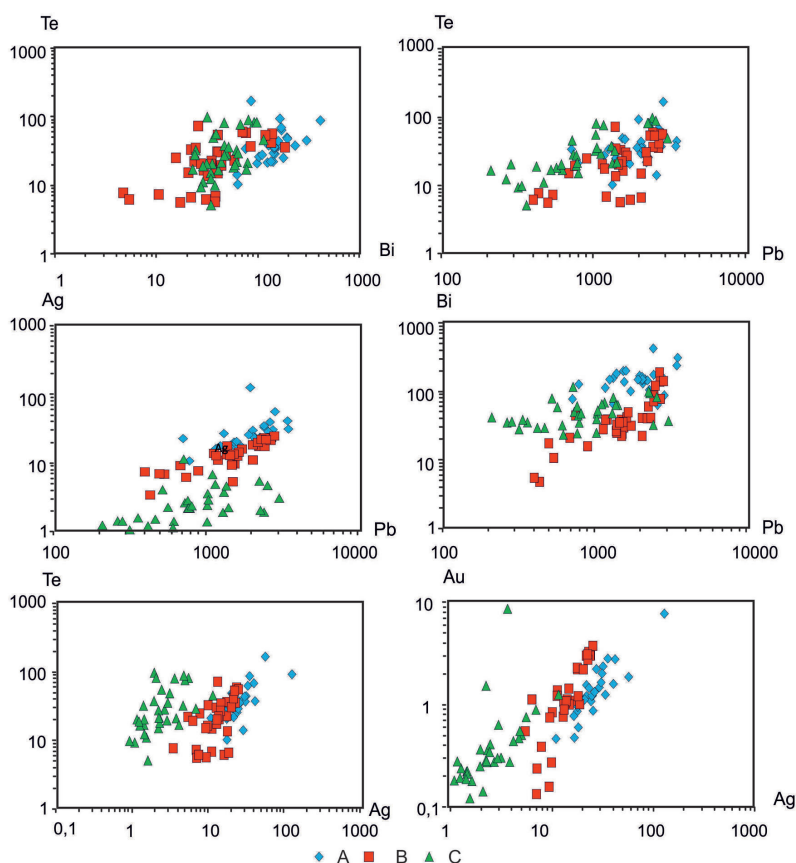


Рис. 11. Диаграммы зависимостей содержаний Te, Pb, Bi, Au, Ag (г/т) в марказит-пиритовой конкреции.  
Fig. 11. Correlations of Sb, Tl, Mo, Zn and Cd contents (ppm) in marcasite-pyrite nodule.

три ассоциации можно объединить в одну группу, отражающую комплексный изоморфизм иллита. Все элементы этой ассоциации хорошо коррелируются друг с другом как в каждой зоне, так и, в целом, при совмещении полей фигуративных точек всех зон (см. рис. 4). Четвёртая ассоциация (Co+Bi-Ni) характеризует прежде всего изоморфную примесь Co и Ni в пирите. Пирит с повышенными содержаниями как Co, так и Ni относится к диагенетической пойкилитовой разновидности. Этим обусловлена его тесная связь с элементами I–III ассоциаций и с Bi. Последний элемент, скорее всего, связан с микровключениями айкинита, виттихенита и эмплектита, которыми насыщен пойкилитовый пирит. Интересной представляется связь Hg с W, Ti и другими литогенными элементами. Не исключено, что, по крайней мере, часть ртути сорбирована глинистыми минералами, а часть входит в состав рутила, нередко встречающегося среди пойкилитов. Однако, корреляция Hg с Ag и Au свидетельствует также о вхождении ртути в самородное золото. Устойчивой является шестая ассоциация, связанная с микровключениями апатита и, возможно, уранинита. Шестая ассоциация ха-

рактеризует изоморфизм меди и серебра в борните, седьмая – изоморфизм селена и теллура в пирите. Девятая и десятая ассоциации связаны с обогащением этими элементами марказита, которое пока не находит убедительного объяснения. С определённой долей условности, можно предположить, что эта ассоциация связана со сфалерит-тетраэдрит-теннантитовым парагенезисом. Теннантит-тетраэдрит – характерный минерал госсанитов, как и борнит, и является результатом гальмиролиза обломочного халькопирита (Масленников, 1999).

### Минералого-геохимическая модель

Полученные данные в определённой мере позволяют расширить наши представления о поведении минералов и химических элементов в условиях аутигенеза сульфидно-гидротермальных отложений и продуктов их гальмиролиза. В рудах месторождения Лаханос отсутствуют признаки метаморфизма: хорошо сохранились фрагменты труб «чёрных курильщиков», фрамбоидальный пирит, колломорфные и биоморфные структуры,

структуры халькопиритовой «болезни» сфалерита, псевдоморфозы тонкодисперсного пирита по субгидральному пирротину, марказит и другие признаки первичных сульфидных отложений. В госсанитах присутствует примесь монтмориллонита и каолинита, устойчивых при низких температурах. Это же, вероятно, можно сказать и об иллите, принадлежащем к неметаморфизованным гидрослюдам 1М типа. Хорошая сохранность марказита в оболочке конкреции указывает на то, что её рост происходил при температурах менее 240° С (Murowchick, Barnes, 1986), т.е. соответствует границе катагенеза и метагенеза (250° С). Пирит как устойчивый минерал может быть использован в качестве индикатора поведения химических элементов в условиях аутигенеза (Large et al., 2009). Исходя из этого, может быть представлена следующая минералого-геохимическая модель сульфидного аутигенеза.

*Гальмиролиз.* Этой стадии предшествовало разрушение сульфидных построек, отложение сульфидных турбидитов и смесей сульфидных обломков с гиалокластитами. Гальмиролиз – или «подводное выветривание» – совокупность процессов механического, химического и биохимического преобразования осадков на поверхности дна при взаимодействии их с морской водой («гали» – море, «мирос» – мазь, «лизис» – распад) (Hummel, 1922). Обычно считается, что гальмиролиз протекает во взвеси и на поверхности осадка. Однако, многие исследователи вполне правомерно полагают, что гальмиролиз протекает и ниже поверхности осадка в зоне влияния морских вод (Фербридж, 1971). Гальмиролиз может рассматриваться как преддиагенетический процесс, поскольку преобразованные осадки могут ещё переотлагаться, с другой стороны – это процесс раннего окислительного диагенеза аномально проявленный за счёт бесконечного объёма морской воды, проходящей через осадок. Признаки гальмиролиза появляются после длительного взаимодействия осадка с океанской водой, либо благодаря крайней химической несовместимости компонентов осадка с морской водой (сульфиды, гиалокласты). Например, гальмиролиз включен в модель преобразования осадков колчеданосных палеогидротермальных полей, благодаря присутствию в них гиалокластитов и обломочных сульфидов (Масленников, 1999, Аюпова, Масленников, 2005; Масленников, Аюпова, 2007; Maslennikov et al., 2012). Гальмиролиз является деструктивным проявлением раннего диагенеза, в отличие от позднего диагенеза, являющегося, в ос-

новном, конструктивным процессом. Вместе с тем гальмиролиз и диагенез могут проходить одновременно в различных частях слоя осадка.

Глубоководные обстановки океанов, как известно, характеризуются окислительными условиями. Исходя из этих данных, можно предполагать, что на поверхности сульфидного осадка доминировали окислительные субщелочные условия, характерные для морской воды. В верхней части слоя, соответствующей зоне активной циркуляции кислорода содержащих морских вод, эти условия становились кислыми за счёт окисления сульфидов и, особенно, пирита. Нижняя, бескислородная зона в сульфидных осадках, вероятно, характеризовалась слабокислыми или субнейтральными условиями минералообразования, которые соответствуют зоне конструктивного диагенеза, где формировались пиритовые конкреции (Ларсен, Чиллинггар, 1971). Процесс замещения пирита и марказита халькопиритом сопровождался накоплением галенита (Масленников, 1999, 2006). Обломки колломорфного пирита и теллуриды (кавацулит и гессит) в условиях гальмиролиза исчезали, их место занимали сульфосоли висмута и самородное золото. Обломки халькопирита замещались борнитом и тетраэдрит-теннантитом. Обогащение растворов морскими и апосульфидными сульфатами способствовало накоплению барита, который в данном случае ассоциирует с самородным золотом. Полное окисление пирита приводило к формированию оксигидроксидов железа. При формировании госсанитов вулканическое стекло замещалось смектитами и гизингеритом (Аюпова, Масленников, 2005; Maslennikov et al., 2012).

*Диагенез.* Диагенез (от греческого dia- – приставка, означающая здесь завершённость действия, и genesis – рождение, возникновение) – это совокупность процессов преобразования рыхлых осадков в осадочные горные породы. Происходит в верхних слоях земной коры и заключается в рекристаллизации осадков, образовании минералов, конкреций, гидратации или дегидратации (обезвоживании) и цементации осадков. В отличие от деструктивного гальмиролиза, разлагающего породы, руды и осадки, диагенез как конструктивный процесс приводит к формированию из осадка горной породы.

В современных бассейнах с нормальным кислородным режимом в поверхностном слое осадков обычно с глубины 10–40 см верхняя окислительная зона сменяется нижней восстановительной, в которой происходят процессы конструктивного диагенеза. Понижение Eh обусловлено уменьшением

растворённого кислорода в иловых водах в нижних слоях осадка (Ларсен, Чиллинггар, 1971).

При формировании госсанитов месторождения Лаханос насыщение иловых вод металлами в стадию гальмиролиза обломочных сульфидов и гиаокластитов привело к потреблению кислорода океанской воды и снижению Eh в глубоких частях, в данном случае поблизости от границы с нижележащими рудокластитам (см. рис. 2). В этой части слоя обнаружены признаки конструктивной стадии сульфидного диагенеза, выраженные в появлении микрозернистых пиритовых конкреций. В стадию диагенеза происходил быстрый рост микрозернистых пиритовых конкреций в рыхлых осадках. В результате сформировались исходные ядра марказит-пиритовых конкреций, сложенные пойкилитовым пиритом. Пойкилиты в данном случае представлены иллитом, баритом, сульфосолями висмута, в меньшей степени теннантит-тетраздритом и борнитом. Теллуриды, свойственные исходным рудокластам, редки, поскольку оказались неустойчивыми к гальмиролизу. Судя по широкому распространению в ядре конкреции и в других зонах, в эту же стадию формировался марганцовистый урансодержащий апатит.

Замечательная особенность диагенетической пиритовой конкреции – концентрация большинства халькофильных элементов (Pb, Cu, Ag, As, Sb, In, Hg, Bi, Te), за исключением Cd, Se, Tl и Mo. Предполагается, что халькофильные элементы связаны не только с реликтовыми пойкилитами рудокластов, но и образовались в результате начального аутигенеза из насыщенных растворов, сформированных благодаря гальмиролизу рудокластов. Особенно часто встречаются пойкилиты барита – конечного продукта гальмиролиза сульфидно-баритовых рудокластов. В диагенетической конкреции сконцентрировано большинство изученных литофильных элементов, связанных с включениями разложившейся при гальмиролизе гиаокластиты. В пирите ядра конкреции отмечаются высокие содержания Co и Ni, входящие в пирит в виде изоморфной примеси. Источниками этих элементов могли быть как разложившиеся гиаокласты, так и растворившиеся пиритовые обломки.

*Катагенез.* Катагенез (от греч. kata – приставка, означающая движение сверху вниз, переходность и genesis – происхождение) – совокупность процессов преобразования отдельных частей породы от возникновения её из осадков в результате диагенеза и до превращения в метаморфические горную

породу в условиях низких температур и давления. В зарубежной литературе вместо катагенеза применяется название «поздняя стадия диагенеза» или «анадиагенез». Впервые термин «катагенез» предложен А.Е. Ферсманом в 1922 году. Это уже стадия преобразования как минимум полулитифицированных осадков в литифицированные с проявлением метасоматических замещений затвердевших частей осадка, дорастанием конкреций, а также образованием первых прожилков. В нашем примере это формирование метасоматических зон В и С или кайм конкреции, а также образование прожилков золота и других минералов. С этой же стадией связаны процессы преобразования глинистых минералов, опала и гизингерита, образовавшихся по вулканическим стеклам, в кристаллические иллит, кварц и гематит.

Предполагается, что зона В формировалась в раннюю стадию катагенеза за счёт преобразования литифицированного госсанита в восстановительных щелочных условиях. Щелочные условия способствовали растворению алюмосиликатов и опала, восстановительные поровые воды переводили в раствор большинство химических элементов. Первыми насыщения достигали макроэлементы, такие как Fe, Cu, Pb, Au, Ag, S, что приводило к отложению метакристаллического пирита, содержащего минимальное количество большинства элементов-примесей, за исключением Cu, Pb, Au и Ag, что подтверждается результатами микротопохимии марказит-пиритовой конкреции.

В стадию позднего катагенеза количество поровых растворов уменьшалось, как минимум, на порядок, за счёт перехода воды в гидроксильную составляющую иллита. Марказитовая кайма конкреции обогащалась аутигенными литофильными элементами, что подтверждается результатами микротопохимии (см. рис. 3). Поровые растворы становились кислыми. Это создавало благоприятные условия для формирования марказита вместо пирита (Mugowchick, Barnes, 1986). По мере уменьшения процентного количества поровых вод, в остаточных поровых металлоносных рассолах нарастала концентрация микроэлементов. Некоторые из халькофильных элементов (Sb, As, Tl, Cd, In, Ni, Mo) достигли насыщения и отложились во время и к концу периода формирования марказитовой каймы. Поздний катагенез завершился растрескиванием каймы марказита и отложением прожилков самородного золота в ассоциации с аутигенными алюмосиликатами и кварцем (см. рис. 3).



### Обсуждение результатов исследований

В целом, по наличию ядра пойкилитового пирита и каймы метакристаллического пирита данная конкреция напоминает конкрецию из известковистых туффитов месторождения Брацемак-МакЛеод в Канаде (Genna et al., 2015), хотя в канадской конкреции вместо марказита развит субгедральный пирит. Каждая минеральная зона характеризуется своими особенностями распределения химических элементов. Микротопохимия также имеет черты сходства: 1) повышенные содержания большинства халькофильных элементов (Cu, Pb, Co, Ni, Au и Sb) в ядрах конкреций; 2) существование промежуточной (зона В) обеднённой большинством химических элементов зоны; 3) присутствие повышенных содержаний Ni, Tl зоне С. Однако, имеются и существенные отличия. В канадской конкреции из известковистых туффитов Co и Se концентрируются в наружной кайме, а Sb не концентрируется. Хотя ядро этой конкреции характеризуется высокими концентрациями меди, но основным носителем её являются крупные выделения халькопирита. Более того, в центре ядра отмечаются аномально высокие содержания Zn и Cd, связанные с обособлениями сфалерита и нехарактерные для конкреции из госсанита месторождения Лаханос. Можно предположить, что минералого-геохимическая модель формирования обеих конкреций были близкими.

Однако, скорее всего конкреции из госсанита месторождения Лаханос сформировались в более кислых условиях, о чём свидетельствует отсутствие сфалерита, неустойчивого в условиях кислотного гальмиролиза. Концентрация сфалерита в конкрециях из известковистых туффитов Брацемак-МакЛеод связана с более высокой щёлочностью среды, которая обеспечивалась примесью известковистого материала. Возможно, определённую роль играло исходное обогащение руд месторождения Брацемак-МакЛеод сфалеритом.

### Заключение

Полученные данные показывают, что сульфидные конкреции могут встречаться не только в черносланцевых, но и в красноцветных апосульфидных отложениях. На медно-цинково-колчеданном месторождении Лаханос к последним относятся иллит-гематитовые госсаниты, в основании слоя которых концентрируются марказит-пиритовые конкреции. Конкреции имеют зональное строение:

выделяется ядро пойкилитового пирита (зона А), последовательно окруженное каймами метакристаллического пирита (зона В) и марказита (зона С). Каждая зона характеризуется своими минералогическими особенностями, которые отражаются в результатах микротопохимии поверхности среза конкреции. Предполагается, что источниками вещества служили продукты гальмиролиза гиалокластитов, содержащих примесь сульфидных рудокластов. В диагенетическом ядре конкреции концентрируются химические элементы, характерные для пойкилитов иллита (Si, Al, K, Mg, V, Cr.), рутила (Ti, W), апатита (Ca, Mn, U), галенита (Pb, Bi, Sb, Ag), сульфосолей висмута (Bi, Cu, Pb), борнита (Cu, Bi, Ag), тетраэдрит-теннантита (Cu, As, Sb), халькопирита (Se, Te, Cu), самородного золота (Au, Ag, Hg) и барита. В пирите повышены содержания изоморфных Co и Ni. Угадываются лишь признаки теллуридов висмута. Зона В, сформированная, вероятно, в стадию раннего катагенеза, обеднена большинством элементов примесей, за исключением Cu, Pb и Ag. Формирование зоны С, вероятно, в стадию позднего катагенеза, сопровождалось насыщением марказита не выявляемыми нановключениями соответствующих минералов и/или изоморфными примесями (Cd, In, Tl, As, Sb, Mo, Ni), в ассоциации с литофильными элементами.

Канадские и изученные нами конкреции, скорее всего, формировались по близкой минералого-геохимической модели. Выявлено много сходных черт строения и микротопохимии. Различия в петрофонде турецких и канадских сульфидных конкреций даёт основание для предположения, что особенности в минеральном составе и микротопохимии могут быть связаны с различиями в кислотно-основных условиях формирования.

Полученные данные микротопохимии расширяют информационное пространство для развития минералого-геохимических моделей сульфидного аутигенеза.

*Авторы благодарны К. Ревану и Ю. Крайневу за помощь в исследованиях. Исследования выполнялись по проекту РФФИ (17-05-00854).*

### Литература

- Аюпова Н.Р., Масленников В.В. (2005) Гальмиролититы Узельгинского колчеданового поля (Южный Урал). Миасс, ИМин УрО РАН, 199 с.
- Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Хворов П.В. (2010) Состав апосульфидных металлоносных отложе-

ний медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (мезозойский Понтийский пояс, Турция). *Уральский минералогический сборник*, Екатеринбург, УрО РАН, (17), 45–50.

**Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Котляров В.А.** (2013) Сульфовисмутиды в оксидно-железистых продуктах субмаринного окисления обломочных руд медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Турция). *Записки РМО*, **142**(2), 83–93.

**Иванов В.В.** (1996) Экологическая геохимия элементов. М., Экология, **4**, 416 с.

**Иванов В.В.** (1997) Экологическая геохимия элементов. М., Экология, **6**, 607 с.

**Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М.** (2015) О возможности вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов в системе Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H<sub>2</sub>O. *Тр. Всерос. ежегод. сем. эксперим. минерал., петрол., геохимии*. М., ГЕОХИ РАН, 171–174.

**Ларсен Г., Чиллинггар Дж.В.** (1971) Введение / *Диагенез и катагенез осадочных образований*. М., Мир, 9–26.

**Масленников В.В., Аюпова Н.Р.** (2007) Кремнисто-железистые породы Узельгинского колчеданового поля (Южный Урал). *Литосфера*, **2**, 106–129.

**Масленников В.В.** (2006) Литогенез и колчеданобразование. Миасс, ИМин УрО РАН, 384 с.

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

**Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Мелекесцева И.Ю., Целуйко А.С., Архиреева Н.С.** (2017) Сульфидные конкреции колчеданных месторождений: условия нахождения, типохимизм и факторы формирования. *Металлогения древних и современных океанов-2017*. Миасс, ИМин УрО РАН, 43–47.

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

**Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Третьяков Г.А., Масленникова С.П., Котляров В.А.** (2011) Сульфидные турбидиты и продукты их аутигенного преобразования на дне Мезозойского океана Тетис. *Минералогия Урала-2011. Матер. VI Всерос. совещ.* Миасс-Екатеринбург, УрО РАН, 125–129.

**Масленникова С.П., Масленников В.В.** (2007) Сульфидные трубы палеозойских «чёрных курильщиков» (на примере Урала). Екатеринбург-Миасс, УрО РАН, 312 с.

**Сафина Н.П., Аюпова Н.Р., Блинов И.А., Артемьев Д.А.** (2017) Ga-содержащие минералы в сульфидных брекчиях Шемурского колчеданного месторождения, Северный Урал. *Металлогения древних и современных океанов-2017*. Миасс, ИМин УрО РАН, 66–70.

**Смирнов В.И.** (1981) Корреляционные методы при парагенетическом анализе. М., Недра, 174 с.

**Урусов В.С.** (1987) Теоретическая кристаллохимия. М., МГУ, 275 с.

**Фербридж Р.У.** (1971) Фазы диагенеза и аутигенное минералообразование / *Диагенез и катагенез осадочных образований*. М., Мир, 27–71.

**Butler I.B., Nesbitt R.W.** (1999) Trace element distributions in the chalcopyrite wall of black smoker chimney: insights from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth and Planetary Science Letters*, 335–325.

**Çağatay N.M.** (1993) Hydrothermal alteration associated with volcanogenic massive sulfide deposits: examples from Turkey. *Economic Geology*, **88**, 606–621.

**Çiftçi E., Hagni R.D.** (2005) Mineralogy of the Lahanos Deposit a Kuroko-type volcanogenic massive sulfide deposit from the eastern Pontides (Giresun NE Turkey). *Geology Bulletin of Turkey*, **48**(1), 55–64.

**Constantinou G., Govett G.J.S.** (1972) Genesis of sulfide deposits, ochre and umber of Cyprus. *Trans. Inst. Mining Metal.*, **B81**, 34–36.

**Danyushevsky L., Robinson Ph., Gilbert S., Norman M., Large R., McGoldrick P., Shelley M.** (2011) Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochim. Explor. Environ. Anal.*, **11**, 51–60.

**Genna D., Gaboury D.** (2015). Deciphering the hydrothermal evolution of a VMS system by LA-ICP-MS using trace elements in pyrite: An example from the Bracemac-McLeod deposits, Abitibi, Canada, and implications for exploration. *Economic Geology*, **110**, 2087–2108.

**Hummel K.** (1922). Die Entstehung esenreicher Gestein durch Halmurose. *Geology Rundschau*, **13**, 40–81.

**Karpoff A.M., Walter A.V., Pelumio C.** (1988). Metalliferous sediments within lava sequences of the Sumail ophiolite (Oman): mineralogical and geochemical characterization, origin and evolution. *Tectonophysics*, **151**, 223–245.

**Large R.R., Bull S.W., Maslennikov V.V.** (2011) A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits. *Economic Geology*, **106**, 331–358.

**Large R.R., Danyushevsky L., Hillit H., Maslennikov V., Meffere S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B., Foster J.** (2009) Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, **104**, 635–668.

**Leitch C.H.B.** (1981) Mineralogy and Texture of the Lahanos and Kisilkaya massive sulfide deposits, Northeastern Turkey, and their similarity to Kuroko ores. *Mineralium Deposita*, **16**, 241–257.

**Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R.** (2012) Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geology Reviews*, **47**, 5–41.

**Murowchick J.B., Barnes H.L.** (1986) Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **50**, 2615–2629.

**Özgür N.** (1993) Volcanogenic massive sulfide deposits in the East Pontic metallotect, NE Turkey. *Resource Geology*, **17**, 180–185.

**Pollak A.** (1961) Die Lagerstätte Lahanos im Vilâyet Giresun an der Türkischen Schwarzmeer Küste. *Maden Tetkik ve Arama Enst Bulletin.*, **56**, 26–39.

**Revan M.K., Genç Y., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V.** (2014) Mineralogy and trace-element geochemistry of sulfide minerals in hydrothermal chimneys from the Upper-Cretaceous VMS deposits of the Eastern Pontide orogenic belt (NE Turkey). *Ore Geology Reviews*, **63**, 129–149.

**Schneider H.J., Özgür N.** (1988) Relationship between Alteration, Rare Earth Element Distribution, and Mineralization of the Murgul Copper Deposit, Northeastern Turkey. *Economic Geology*, **83**, 1238–1246.

**Thomas H.V., Large R.R., Bull S.W., Maslennikov V.V., Berry R.F., Fraser R., Froud S., Moye R.** (2011) Pyrite and pyrrhotite textures and composition in sediments, laminated quartz veins, and reefs at Bendigo gold mine, Australia: Insights for ore genesis. *Economic Geology*, **106**, 1–31.

**Tûgal T.** (1969) The pyrite sulfide deposit of the Lahanos mine area, Eastern Black sea region. *Unpub. Ph.D. thesis. Durham depart. of Geology*, 182 p.

## References

**Ayupova N.R., Maslennikov V.V.** (2005). [Halmyrolytites of the Uzelga massive sulfide bearing field, Southern Urals]. Miass, UB RAS, 199 p. (in Russian)

**Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Khvorov P.V.** (2010) [Composition of the aposulfide ferruginous-siliceous sediments of the Lahanos massive sulfide deposit (Mesozoic Pontic belt, Turkey)]. *Uralskiy minyralogicheskiy sbornik [Urals mineralogical collection]*, (15), Yekaterinburg, UB RAS, 45–50. (in Russian)

**Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Kotlyarov V.A.** (2013) [Bismuth sulfosalts in oxide-ferruginous products of submarine oxidation of clastic ores in the Lahanos massive sulfide deposit (Turkey)]. *Zapiski RMO [Note of the Russian Mineralogical society]*. **142**(2), 83–93. (in Russian)

**Farbridge R.U.** (1971) [Phases of diagenesis and authigenic mineral formation]. In: *Diagenesis and anadiagenesis of sedimentary formations*. Moscow, Mir, 27–71. (in Russian)

**Ivanov V.V.** (1996) [Ecological geochemistry of elements]. Moscow, Ecology, **4**, 416 p. (in Russian)

**Ivanov V.V.** (1997) [Ecological geochemistry of elements]. Moscow, Ecology, **6**, 607 p. (in Russian)

**Koval'skaya T.N., Varlamov D.A., Kotel'nikov A.P., Kalinin G.M.** (2015) [Possibility of entry of gallium into the structure of silicates and aluminosilicates in the Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H<sub>2</sub>O system]. *Vserossiyskiy ezhegodny seminar eksperimental'noy mineralogii, petrologii i geokhimii [Russian annual seminar of experimental mineralogy, petrology and geochemistry]*. Moscow, GEOCI RAS, 171–174. (in Russian)

**Larsen G., Chilligan G.V.** (1971) Introduction. In: *[Diagenesis and catagenesis of sedimentary formations]*. Moscow, Mir, 9–26. (in Russian)

**Maslennikov V.V., Ayupova N.R.** (2007) [Siliceous-ferruginous sediments of the Uzelga massive sulfide bearing field (South Urals)]. *Litosfera [Lithosphera]*, **2**, 106–129. (in Russian)

**Maslennikov V.V.** (2006) [Lithogenesis and massive sulfide deposits formation]. Miass, IMin UB RAS, 348 p. (in Russian)

**Maslennikov V.V.** (1999) [Sedimentogenesis, halmyrolysis, and ecology of massive sulfide-bearing paleohydrothermal fields (after example of the Southern Urals)]. Miass, Geoture, 348 p. (in Russian)

**Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Melekestseva I.Yu., Tseluyko A.S., Arkhireeva N.S.** (2017). [Sulfide nodules of massive sulfide deposits: occurrence, geochemistry, and factors of formation]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennikh okeanov-2017 [Metallogeny of ancient and modern oceans-2017]*. Miass, IMin UB RAS, 43–47. (in Russian)

**Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tretyakov G.A., Melekestseva I.Yu., Safina N.P., Belogub E.V., Large R.R., Danyushevsky L.V., Tseluyko A.S., Kraynev Yu.D.** (2014) [Toxic elements in massive sulfide systems]. Yekaterinburg, RIO UB RAS, 368 p. (in Russian)

**Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Tretyakov G.A., Maslennikova S.P., Kotlyarov V.A.** (2011) [Sulfide turbidites and products of their authigenic transformation at the seafloor of the Mesozoic ocean Tethys] *Mineralogiya Urala-2011. Materialy VI vserossiyskogo soveshchaniya [Proceedings of the VI Russian Meeting]*. Yekaterinburg, RIO UB RAS, 125–129. (in Russian)

**Maslennikov V.V., Maslennikova S.P.** (2007) [Paleozoic black smoker sulfide chimney (after the example of Ural)]. Yekaterinburg–Miass, RIO UB RAS, 312 p. (in Russian)

**Safina N.P., Ayupova N.R., Blinov I.A., Artemyev D.A.** (2017) [Ga-bearing minerals in sulfide breccias of the Shemur massive sulfide deposit, North Urals] *Metallogeniya drevnikh i sovremennikh okeanov-2017 [Metallogeny of ancient and modern oceans-2017]*. Miass, IMin UB RAS, 201–206. (in Russian)

**Smirnov V.I.** (1981) [Correlation methods in paragenetic analysis]. Moscow, Nedra, 174 p. (in Russian)

**Urusov V.S.** (1987) [Theoretical crystal chemistry]. Moscow, MSU, 275 p. (in Russian)

Поступила в редакцию 18 октября 2017 г.