УДК 535.435

МИКРОТОПОХИМИЯ И ТИПОХИМИЗМ ПИРИТОВОЙ КОНКРЕЦИИ ИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ АЛЕВРОПЕЛИТОВ САФЬЯНОВСКОГО КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

Н.П. Сафина, В.В. Масленников, Д.А. Артемьев, Н.С. Архиреева Институт минералогии УрО РАН, г. Muacc; safina@ilmeny.ac.ru

MICROTOPOCHEMISTRY AND GEOCHEMICAL FEATURES OF A PYRITE NODULE OF CARBONACEOUS SILTSTONES OF THE SAF'YANOVKA MASSIVE SULFIDE DEPOSIT (CENTRAL URAL)

N.P. Safina, V.V. Maslennikov, D.A. Artemyev, N.S. Arkhireeva Institute of Mineralogy UB RAS, Miass; safina@ilmeny.ac.ru

Пиритовые конкреции в углеродистых пелитолитах неметаморфизованного Сафьяновского колчеданного месторождения состоят из ядра микрозернистого пойкилитового пирита (зона A), превращённого на периферии в метакристаллические агрегаты пирита (зоны B и C). По данным ЛА-ИСП-МС, в ядре (зоне A) конкреции концентрируются элементы как рудной (Cu, Zn, Pb, In, Cd, Sn, Fe, S, Co, Ni, Se, Au, Sb, Bi), так и гиалокластогенной (Si, K, Al, Mg, Ga, V) ассоциаций. В зоне В также доминируют элементы колчеданной ассоциации. Зона С обеднена элементами-примесями за исключением As (до 0.7 мас. %). По сравнению с пиритовыми конкрециями из сульфидных турбидитов в изученной конкреции максимальные содержания Au и Ni на порядок выше (до 35.3 и 614 г/т, соответственно). Предполагается, что в дополнение к растворявшимся рудокластам и гиалокластам ещё одним источником Au и Ni для пиритовых конкреций служило органическое вещество. В отличие от пиритовых конкреций из колчеданных месторождений Брейсмак-МакЛеод (Канада) и Лаханос (Понтиды) (Genna et al., 2015; Масленников и др., 2017), в конкреции Сафьяновского месторождения внешняя зона обеднена большинством микроэлементов, что свидетельствует о незавершённости геохимического цикла аутигенного минералообразования.

Илл. 7. Табл. 1. Библ. 23.

Ключевые слова: Сафьяновское месторождение, углеродистые отложения, диагенез, пиритовая конкреция, ЛА-ИСП-МС, микроэлементы.

Pyrite nodules of carbonaceous siltstones of the Saf'yanovka nonmetamorphosed massive sulfide deposit consist of a porous poikilitic pyrite core (zone A), which is partly transformed to metacrystalline pyrite aggregates at the periphery (zones В и С). According to LA-ICP-MS data, elements both of ore (Cu, Zn, Pb, In, Cd, Sn, Fe, S, Co, Ni, Se, Au, Sb and Bi) and hyaloclastic (Si, K, Al, Mg, Ga, V) associations are concentrated in the core centre (zone A). The elements of ore association are also dominant in the zone B. The zone C is depleted in trace elements except for As (up to 0.7 wt. %). Comparing with pyrite nodules from sulfide turbidites, this nodule exhibits much higher contents of Au (up to 35.3 ppm) and Ni (up to 614 ppm). It is supposed that organic material is a further additional source of Au and Ni in pyrite nodules hosted in black shales. In contrast to pyrite nodules from the Bracemac-McLeod (Canada) and Lahanos (Pontides) massive sulfide deposits (Genna, Caboury, 2015; Maslennikov et al., 2017), the outer zone of the Saf'yanovka pyrite nodule is depleted in most trace elements indicating incomplete geochemical cycle of autigenic mineral formation.

Figures 7. Tables 1. References 23.

Key words: Saf'yanovka deposit, carbonaceous siltstones, diagenesis, pyrite nodule, trace elements.

Введение

Колчеданоносные горизонты с углеродистыми алевропелитами, насыщенными аутигенными формами пирита, широко представлены на многих колчеданных месторождениях мира (Рудный Алтай, Иберийский пиритовый пояс, район Батурст) (Maslennikov, 2006). На Урале сульфидно-углеродистые отложения встречаются редко и, в основном, в надрудных толщах колчеданных месторождений (Блявинское, Учалинское, Теренсайское и др. на Южном Урале). На Сафьяновском медно-цинковоколчеданном месторождении (Средний Урал) выявлено семь вулканогенно-осадочных горизонтов, содержащих углеродистые алевропелиты, разделенных риолит-дацитовыми лавовыми потоками. В рудоконтролирующих горизонтах месторождения пиритовые конкреции широко распространены в углеродистых пелитолитах, чередующихся с сульфидными брекчиями, песчаниками и диагенитами, вулканомиктовыми песчаниками и брекчиями смешанного состава с обломками риодацитов, углеродсодержащих пород и руд. Среди аутигенных форм пирита установлены фрамбоиды, конкреции и кристаллы. Конкреции пирита размером до 2 см ориентированы согласно слоистости, имеют уплощённую или округлую форму.

Изучение микротопохимии конкреций и метакристаллов в углеродистых алевропелитах методом ЛА-ИСП-МС явилось революционным событием в генетической геологии золоторудных месторождений-гигантов (Large et al., 2009; 2011; Thomas et al., 2011). Гораздо меньше известно о микротопохимии пиритовых конкреций, встречающихся в околорудных отложениях колчеданных месторождений. В статье по микротопохимии пиритовых конкреции в туффитах медно-цинково-колчеданного месторождения Брейсмак-МакЛеод (Канада) указывается на значительные вариации содержаний химических элементов в пределах сантиметровой пиритовой конкреции, а на основе ЛА-ИСП-МС выявлена скрытая геохимическая зональность конкреции с зонами обеднения и обогащения микроэлементами (Genna, Caboury, 2015). Другая статья посвящена микротопохимии и типохимизму пиритовых конкреций, встречающихся в надрудных красноцветных продуктах гальмиролиза сульфидно-гиалокластитовых осадков (госсанитах) медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Понтиды) (Масленников и др., 2017). Уже первые работы показали разнообразие минералого-геохи-

МИНЕРАЛОГИЯ 3(4) 2017

мической зональности сульфидных конкреций, которая, как предполагается, зависит от состава вмещающих пород и исходных рудокластов. В связи с этим возникла необходимость проверки гипотезы зависимости микротопохимии и типохимизма от исходного состава рудокластитов и гиалокластитов и стадии литогенеза. Особенно много конкреций в углеродистых алевролитах колчеданоносной вулканогенно-черносланцевой формации, но работы по изучению микротопохимии конкреций не найдены, и настоящая статья восполняет этот пробел. В качестве объекта исследования взята конкреция пирита из углеродсодержащих алевропелитов неметаморфизованного Сафьяновского месторождения, степень преобразования вмещающих пород которого достигла всего лишь стадии мезокатагенеза (Грабежев и др., 2001). Цель данного микротопохимического исследования – раскрыть особенности дифференциации вещества в условиях сульфидного аутигенеза.

Методы исследований

Оптические исследования аншлифов проводились на микроскопе Olympus BX51 с цифровой приставкой (ИМин УрО РАН). Состав минералов изучен с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act (ИМин УрО РАН, аналитик И.А. Блинов).

Элементы-примеси в пиритовой конкреции определялись методом лазерной абляции на массспектрометре с индуктивно связанной плазмой (LA-ICP-MS) Agilent 7700х с программным комплексом MassHunter и лазерной приставкой New Wave Research UP-213 (ИМин УрО РАН, аналитик Д.А. Артемьев). Параметры лазера: Nd:YAG, длина волны излучения 213 нм, энергия пучка (fluence) – 2.5–3.5 Дж/см², частота повторения импульсов 7-10 Hz, диаметр пятна абляции - 30-110 мкм, несущий газ – Не, скорость потока 0.65 л/мин. Время работы лазера: 5 с (предабляция) + 25-30 с (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, 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 (Wilson et al., 2002) и стёкла NIST SRM-612. Расчёт проводился в программе Iolite с использованием ⁵⁷Fe в качестве внутреннего стандарта.

Химические микрокарты распределения элементов-примесей строились в программе Iolite путем 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 линий варьирует от размера необходимого для картирования участка и составляет 0.1–10 мм, количество линий – от ширины картирования.

Содержания элементов-примесей в разновидностях пирита сульфидных диагенитов получены методом ЛА-ИСП-МС в Тасманийском университете (г. Хобарт, Австралия, аналитики В.В. Масленников, С.П. Масленникова) на лазерном микрозонде NewWaveResearchUP-213, соединённом с массспектрометром Agilent 7700 х. Диаметр лазерного пучка составлял 40–60 мкм, частота – 5 Гц, энергия на поверхности образца 4–5 Дж/см². Для калибровки использовались стандарты NISTSRM-612, USGSGSD-1g, STDGL-2b2 и другие. *Рис. 1.* Схема расположения вулканогенно-осадочных горизонтов в карьере Сафьяновского месторождения (Ярославцева и др., 2012)

 1 – вулканиты основного состава; 2 – андезито-дацитовые порфириты; 3 – риодациты и их брекчии (4);
5 – сфалерит-халькопирит-пиритовые гидротермальные руды; 6 – рудокластиты; 7 – пирит-халькопиритовые руды; 8 – вулканогенно-осадочные горизонты; 9 – разломы; 10 – границы разновозрастных образований;
11 – предполагаемые границы; 12 – контуры карьера;
13 – точки отбора образцов; 14 – номера литологических колонок, соответствующие номерам вулканогенно-осадочных горизонтов.

Fig. 1. Position of volcanosedimentary horizons in the open pit of the Saf'yanovka deposit (Yaroslavtseva et al., 2012).

1 – mafic volcanic rocks; 2 – porphyritic andesites-dacites; 3 – rhyodacites and their breccias (4); 5 – sphaleritechalcopyrite-pyrite hydrothermal ores; 6 – clastic ores; 7 – pyrite-chalcopyrite ores; 8 – volcanosedimentary horizons; 9 – faults; 10 – boundaries of rocks of various ages; 11 – inferred boundaries; 12 – open pit contours; 13 – sampling points; 14 – numbers of lithological columns, which correspond to numbers of volcanosedimentary horizons.

Краткая характеристика месторождения

Сафьяновское месторождение расположено в Восточной зоне Среднего Урала в Режевском рудном районе. Месторождение состоит из системы трех тектонических пластин: 1) верхней, сложенной серпентинитами, габбро и базальтами с прослоями фтанитов, предположительно силурийского возраста; 2) рудовмещающей, представленной дацитами, риолитами и их лаво- и ксенолавокластитами с прослоями вулканогенноосадочных пород нижнедевонского возраста; и 3) нижней, сложенной порфировыми базальтами, андезибазальтами и их туфами позднего девона (Коровко, Двоеглазов, 1991; Язева и др., 1991).

В карьере месторождения выявлено семь вулканогенно-осадочных горизонтов, содержащих углеродистые отложения: два подрудных, три рудоконтролирующих и два надрудных (рис. 1). В пределах вулканогенноосадочных горизонтов отмечается чередование углеродистых алевропелитов, тефротурбидитов, сульфидных турбидитов и их диагенитов, брекчий смешанного состава с фрагментами риодацитов, чёрных сланцев и колчеданных руд (Ярославцева и др., 2012).

Главная рудная залежь залегает субвертикально и имеет треугольную форму в поперечном разрезе. К северу и югу она расщепляется на серию параллельных линз, разделяемых нерудными прослоями. Рудные линзы залегают на трёх главных уровнях на глубинах 190-400 м, полого падают на юг и быстро выклиниваются. Протяжённость линзовидных тел по простиранию в южном направлении 600 м. Рудная залежь Сафьяновского месторождения реконструирована как сильно разрушенный холм чёрного курильщика, расчленённый многочисленными дацитовыми телами (Масленников, 2006). Его основу составляют гидротермальные фации, на склонах и флангах которого распространены отложения рудокластических фаций, составляющие более 50 % от объёма руд.

На южном фланге месторождения преобладают сульфидно-углеродистые тонкообломочные разновидности, отнесённые к диагенитам. В центральной части сульфидной постройки сульфидно-углеродистые отложения переслаиваются с сульфидными брекчиями, на флангах – с брекчиями и песчаниками; на выклинках они слагают пластообразные залежи мощностью до 20 см в метасоматически переработанных породах. По мере выклинивания рудных линз нарастает количество слоёв серых и чёрных алевропелитов (рис. 2), различающихся по содержаниям органического вещества. Максимальные концентрации С_{орг} характерны для чёрных слоёв (Сорг до 3.5 мас. %). Углеродсодержащие отложения часто чередуются с сульфидными диагенитами (см. рис. 2б) или брекчиями смешанного состава. В минеральном составе алевро-песчаников и пелитолитов выделены гиалокластогенные, рудокластические, биогенные компоненты и аутигенные продукты их преобразования (Ярославцева и др., 2012). Гиалокластогенная составляющая включает многочисленные обломки кварца и плагиоклаза, псевдоморфозы хлорита, кварца, гидрослюды и каолинита по гиалокластам, калиевый полевой шпат и акцессорные циркон, апатит, ксенотим, титанит, рутил, гематит, сидерит, а также алюмофосфат Sr, близкий по составу к гоудкениту. Биогенные компоненты представлены кварцевыми радиоляриями, псевдоморфозами апатита по фораминиферам и слабо преобразованным органическим веществом, иногда содержащим эвгедральный графит. Среди аутигенных сульфидных минералов наиболее распространён пирит в виде конкреций, кристаллов и фрамбоидов.

Минералогические особенности пиритовых конкреций

В углеродсодержащих отложениях установлены единичные округлые или удлинённые пиритовые конкреции со сглаженными контурами (см. рис. 2). Сульфидные диагениты мощностью 1–3 см насыщены фрамбоидами и конкрециями пирита размером 0.1-0.5 см, ориентированными согласно слоистости. Максимальное количество конкреций сосредоточено в слойках мощностью первые миллиметры, в результате чего они приобретают массивный облик. Обычно каждый сульфидный слой перекрывается слоем чёрных углеродсодержащих пелитолитов, в которых часто встречаются самые крупные конкреции пирита до 2 см в длину. Конкреции пирита имеют уплощённую или округлую форму. В редких случаях отмечаются признаки замещения пиритовых конкреций марказитом, халькопиритом, сфалеритом или сульфосолями.



Рис. 2. Полированные образцы ритмично-слоистых углеродсодержащих отложений (а, б) и сульфидных диагенитов (б) с конкрециями пирита (показано стрелками). Образцы из рудоконтролирующих горизонтов Сафьяновского колчеданного месторождения.

Fig. 2. Polished samples of rhythmically-layered carbonaceous sedimentary rocks (a, b) and sulfide diagenites (b) with pyrite nodules (arrows). Samples from the ore-controlling horizons of the Saf'yanovka deposit.



Рис. 3. Микрофотографии пиритовой конкреции.

а – зональное строение (зона А – пойкилитовый тонкозернистый пирит, зона В и С – метакристаллический пирит); *б* – точки анализов ЛА-ИСП-МС (черные круги) в пределах конкреции, насыщенной включениями галенита (а), сфалерита (б) и халькопирита (с); в – зона С содержит включения галенита (Gln) и кварца (Q), зона В – рутила (Rut); *г*, *д* – цементирующая масса конкреции, содержащая кристаллы арсенопирита (Ару), кальцита (Cal), монацита (f) и Ва-содержащей слюды (g).

Фото: a – отражённый свет, $\delta - \partial - C \Im M$.

Fig. 3. Photomicrographs of pyrite nodule.

a – zonal structure (zone A – poikilititic pyrite, zone B and C – metacrystalline pyrite aggregates); δ – points of LA-ICP-MS analyses (black circles) rich in inclusions of galena (a), sphalerite (δ) and chalcopyrite (c); B – zone C contains inclusions of galena (Gln) and quartz (Q), zone B hosts rutile (Rut); c, ∂ – matrix with inclusions of arsenopyrite (Apy), calcite (Cal), monazite (f) and Ba-bearing mica (g).

Photo: a – reflected light, $\delta - \partial$ – SEM.

Изученная конкреция из углеродсодержащих алевропелитов характеризуется вытянутой формой и зональным строением (рис. 3а, б). В ядре присутствует тонкозернистый пойкилитовый пирит (зона А), по периферии (зона В) – агрегаты кристаллического пирита с реликтовыми участками тонкозернистого пирита. Наибольшее количество микро- и, вероятно, нановключений хлорита, гидрослюд, сфалерита и халькопирита, вероятно, приурочено к центральной части конкреции. В кайме мелкозернистого кристаллического пирита (зона С) широко распространены включения галенита (см. рис. 3б). В нерудной матрице присутствуют одиночные фрамбоиды пирита и их сгустки, кристаллы пирита, ксеноморфные зёрна халькопирита, сростки пирита и халькопирита с включениями галенита, рудокласты и диагенетические агрегаты сфалерита. В кристалле пирита, расположенном рядом с конкрецией, также просматривается сходное зональное строение.

Микротопохимия конкреции

По результатам ЛА-ИСП-МС микрокартирования среза пиритовой конкреции и цементирующей массы выделяются две группы элементов: рудная и



Рис. 4. Карты распределения Fe, S, Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Tl, As, Sb, Ag, Au в срезе пиритовой конкреции и цементе. Здесь и далее, цветная шкала отражает интенсивность элементов в секунду (CPS).

Fig. 4. Geochemical maps of distribution of Fe, S, Pb, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Tl, As, Sb, Ag, Au in the cross section of a pyrite nodule and a matrix. Here and hereafter, the color scale reflects the intensity of the elements per second (CPS).

гиалокластогенная (рис. 4–6). В первой группе преобладают Сu, Zn, In, Cd, Co, Ni, Mn, Tl, Sb, Au, Se, Bi, Fe, S, Pb, As, Ag и Mo, во второй – Si, K, Mg, Al, Ti, V, U, Ba, Sr, Ca, Cr, W и Ga. Элементы первой группы, за исключением As, в основном, концентрируются в ядре конкреции (зоны A и B). Элементы второй группы приурочены к центру конкреции (зона A) и цементирующей массе. Зона С обычно обеднена элементами-примесями за исключением As (см. рис. 4).

Fe, S. Содержания Fe и S в конкреции сопоставимы и значительно выше, чем в окружающей матрице. Максимумы содержаний элементов отмечаются в зонах A и B. Низкие содержания Fe и S в центральной части ядра обусловлены многочисленными микровключениями кварца и силикатов.



Рис. 5. Карты распределения Te, Se, Mo, Bi, Cd, In, Hg, Sn, Ga, Ge, Sr, Ba, W, U в срезе пиритовой конкреции и цементе.

Fig. 5. Geochemical maps of distribution of Te, Se, Mo, Bi, Cd, In, Hg, Sn, Ga, Ge, Sr, Ba, W, U in the cross section of a pyrite nodule and a matrix.

В тонкой кварцевой кайме конкреции содержания этих элементов минимальные.

Рb. Максимальные содержания Pb установлены в зоне В. Непосредственно в ядре содержания Pb невысокие, сопоставимые с содержаниями в кайме (зона С). Предполагается, что перекристаллизация тонкозернистого пирита зоны А в пирит зоны В сопровождалась кристаллизацией галенита (см. рис. 3б, в). Си. Контуры высоких содержаний Си в зоне В совпадают с таковыми для других микроэлементов. Очевидно, в конкреции, как и в цементирующей массе, присутствуют микровключения халькопирита и сульфосолей Си (см. рис. 36). Высокие концентрации Си в зоне А конкреции чередуются с участками минимальных содержаний, вероятно, из-за включений нерудных минералов. В зоне С содержания Си минимальные, возможно, за счёт



Puc. 6. Карты распределения K, Mg, Si, Al, Ca, Cr, Ti, V в срезе пиритовой конкреции и цементе. *Fig. 6.* Geochemical maps of distribution of K, Mg, Si, Al, Ca, Cr, Ti, V in the cross section of a pyrite nodule and a matrix.

увеличения размеров зёрен пирита и очистки его от посторонних микропримесей и включений.

Zn, Cd, In и Sn. Максимальные содержания Zn, Cd, In и Sn выявлены в центральной части ядра конкреции (зона A). Слегка пониженные содержания Zn подчёркивают наличие промежуточной зоны B. В кайме конкреции, как и в кристалле пирита, содержания Zn совпадают с содержаниями в окружающей матрице. Редкие точечные концентрации Zn за пределами конкреции, а также корреляция Zn с Cd, In и Sn свидетельствует о присутствии микровключений сфалерита, обычно содержащего изоморфную примесь этих элементов (см. рис. 3б).

Со и Ni. Максимальные содержания Со и Ni сосредоточены в ядре конкреции и, несколько меньшие – в виде точечной вкрапленности в промежуточной кайме. Содержания Ni и Co в зоне C ниже или чуть выше, чем в матрице. Редкие точки повышенных содержаний Co и Ni в зоне C связаны с реликтовыми участками пористого пирита, что подтверждается детальным микроскопическим изучением.

Мп и Tl. Распределение Mn и Tl в пределах конкреции сопоставимо. Высокие содержания этих элементов отмечаются в ядре конкреции и постепенно понижаются к периферии, и только тонкая

МИНЕРАЛОГИЯ 3(4) 2017

кайма повышенных концентраций подчёркивает границу между зонами В и С. Высокие содержания Мп отмечаются и в нерудной цементирующей массе. В ядре конкреции концентрации Мп и Tl понижены, в промежуточной кайме возрастают, а к периферии вновь снижаются. Равномерное распределение мельчайших участков с повышенными концентрациями Tl в зоне С свидетельствует о наличии в ней реликтового тонкозернистого пирита. На концентрирование Tl в колломорфном пирите по сравнению с кристаллически-зернистыми разновидностями указывалось ранее (Масленникова, Масленников, 2007; Maslennikov et al., 2009).

Sb и As. Микротопохимия Sb и As неожиданно выявила их дифференциацию в пределах конкреции: так, Sb концентрируется в зоне B и частично – в зоне A, а содержание As, нарастая к периферии конкреции, достигает максимальных значений в зоне C (см. рис. 4). Равномерность распределения указывает на изоморфное вхождение As в пирит в зоне C. Высокие содержания As (1.3 мас. %) в этой зоне подтверждены микрозондовыми исследованиями. Кристаллы арсенопирита размером до 5 мкм обнаружены на контакте кристаллического пирита каймы и минералов нерудной матрицы (см. рис. 3г). Сходное с As распределение наблюдается только для Ag. Точечный характер концентрации Sb в зоне C указывает на возможность появления рассеянных микровключений блеклых руд. Часть участков с Sb и Pb совпадают, что может указывать на присутствие микровключений Sb-сульфосолей, встречающихся в сульфидных турбидитах Сафьяновского месторождения (Сафина, Аюпова, 2017).

Ag и Au. Особенностью химического состава данной конкреции являются аномально-высокие содержания Au и Ag. Максимальные содержания Ag отмечаются в пиритовой кайме, а Au – в ядре.

Se и Te. Содержания Se и Te в конкреции низкие, но зональность проявлена отчётливо. Повышенные содержания Se приурочены к ядру и промежуточной пиритовой зоне, а во внешней зоне и нерудной матрице Se рассеян. Судя по его равномерному распределению, можно предположить изоморфное вхождение (Te)²⁻ и (Se)²⁻ в состав пирита. Вхождение Se в структуру сульфидов делает более вероятным вхождение и Te, имеющего больший ионный радиус (Урусов, 1987).

Мо. Распределение повышенных концентраций Мо близко распределению максимальных концентраций Cu, Pb, Tl и Sb. Минимальные содержания Мо сосредоточены в центре и кайме, а максимальные – в промежуточной зоне В. В первом случае содержания Мо пониженные из-за многочисленных включений нерудных минералов, а во втором, вероятно, рост кристаллов пирита происходил без участия морской воды, индикатором которой является Mo (Butler, Nesbitt, 1999).

Ві. Повышенные содержания Ві отмечаются в ядре и промежуточной зоне конкреции, но резко снижаются во внешней кайме. Редкие участки пониженных содержаний Ві совпадают с участками нерудных минералов в центре конкреции, а повышенные концентрации во внешней зоне, возможно, указывают на микровключения акцессорных минералов висмута.

Ва и Sr в конкреции редки и приурочены к прожилку барита в цементирующей массе. Вокруг конкреции выявлены также многочисленные пластинчатые зёрна Ва-содержащей слюды размером до 10 мкм (см. рис. 3д).

W. Содержания W в конкреции низкие, а распространение сгустков напоминает распределение U и Ti. Эти элементы могут присутствовать в составе рутила.

U. Максимумы концентрации U равномерно рассеяны в нерудной матрице и образуют вкра-

пленный ореол вокруг конкреции, состоящий из микровключений урансодержащих рутила, монацита, апатита и кальцита (см. рис. 3д). На микрокартах наблюдается пространственное совмещение точечных сгустков Са и U.

Si, K, Al, Mg, Ga и V на микрокартах показывают аналогичное распределение: зона A обогащена ими незначительно, при минимальных содержаниях в зонах B и C. Ядерная часть конкреции обеднена Ti, а по периферии Ti с U образуют скопления микровключений собственных минералов (см. рис. 3в). Распределение Cr подобно распределению большинства литогенных элементов. Отдельные участки концентраций Ca высвечиваются равномерно по срезу конкреции и в нерудной матрице, что связано с микровключениями апатита и кальцита (см. рис. 3д).

Типохимизм разновидностей пирита

Химический состав пирита каждой зоны конкреции имеет свои особенности (см. таблицу). Для сравнения приведены анализы ЛА-ИСП-МС рудокластов колломорфного пирита, фрамбоидов и конкреций пирита из сульфидных диагенитов Сафьяновского месторождения.

Пирит в ядре конкреции (зоны A и B) аккумулирует большинство элементов-примесей, характерных для колчеданных руд (Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Mn, Se, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Bi, Mo, Au, Ag), а также связанных с нерудной матрицей (Mg, Al, Si, K, P, Ca, Ba, Ge, Ga, V, Cr). Аномальными являются средние содержания (г/т): Ni (614), Mn (595), Au (35.3), Se (230). Отмечается существенное преобладание Ni (473–747 г/т) над Co (33–58 г/т). Повышенные количества Cu, Zn и Cd объясняются присутствием микровключений новообразованных сфалерита и халькопирита. Важной особенностью ядра конкреции являются повышенные средние содержания Mo (106 г/т).

Для кристаллически-зернистого пирита зоны С, лишённого реликтов тонкозернистого, в сравнении с зонами A и B характерны пониженные средние содержания всех элементов за исключением As (0.7 мас. %), U (0.3 г/т) и Ti (30.5 г/т). Накопление U связано с микровключениями U-содержащих минералов, что подтверждается значительными вариациями содержаний U (0.01–1.18 г/т). Как и для пирита ядра, в зоне C характерно преобладание среднего содержания Ni (73.7 г/т) над Co (4.3 г/т).

Таблица

Table

Химический состав (г/т) пирита конкреции в углеродсодержащих алевропелитах Сафьяновского медно-колчеданного месторождения

Chemical composition (ppm) of pyrite from nodules of carbonaceous siltstones of the Saf'yanovka massive sulfide deposit

30119	n	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Ce	A 6*	Se
зона	11	v	CI	IVIII	CO	111	Cu	2.11	Ga	Ge	AS	36
A	8	11.8	7.9	595	48.4	614	0.5*	0.9*	1.7	6.1	0.3	230
В	5	5.8	3.5	124	13	203	888	159	0.74	1.8	0.4	91.5
C	20	1.8	1.5	107	4.3	73.7	662	58	0.23	1.6	0.7	25.8
Py1c	6	5.5	0.67	209	34	35	1935	844			0.6	41
Ру2к	14	4.4	0.65	322	59	33	874	100			0.5	60
Py2f	6	30.6	7.8	133	30	163	0.3*	1003			0.1	44
Зона	n	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	Au	Hg	TI	Pb
Α	8	106	221	56.0	4.9	7.5	78.6	2.8	35.3	5.7	17.4	0.3*
В	5	102	188	1.6	0.2	0.81	58.0	2	4.7	5.6	14.3	0.3*
C	20	40.9	165	0.22	0.1	0.41	26.2	0.67	3.3	3.8	7.6	0.1*
Py1c	6	34	77	10.2		0.42	773	5.3	4.3		124	731
Ру2к	14	22	35	1.2		0.21	636	4.8	2.9		70.2	722
Py2f	6	163	104	3.2		0.61	318	8	2.8		26.3	1049
Зона	n	Bi	Mg	Al	Si*	K	Na	Р	Ca	Ti	Ba	U
Α	8	26.9	968	0.4*	5.1	0.2*	123	252	226	5	41.2	0.1
В	5	13.5	384	0.2*	0.8	869	115	140	174	30	26.3	0.3
C	20	5.4	129	515	0.2	247	88.5	137	114	30.5	7.3	0.3
Py1c	6	66.9								4.4	0.2	0.01
Ру2к	14	1								8	3.2	
Py2f	6	58								6.7	8.8	0.1

Примечание: n – количество анализов. Зоны конкреции: А – пойкилитовый пирит ядра; В – кристаллический пирит промежуточной зоны; С – кристаллический пирит каймы. Ру1с – обломки колломорфного пирита; Ру2к – конкреции пирита; Ру2f – фрамбоиды. *⁹ мас. %. Пустая клетка – элемент не анализирован.

Note: n – number of analyses. Zones of nodule: A – poikilititic pyrite core; B – metasomatic pyrite of intermediate zone; C – metasomatic pyrite of rim. Py1c – clasts of colloform pyrite; $Py2\kappa$ – pyrite nodules; Py2f – framboids. *) wt. %. Empty cell – not analyzed.

Минералого-геохимические ассоциации

Методом максимального корреляционного пути (Смирнов, 1981) для всех разновидностей пирита конкреции рассчитаны следующие минералого-геохимические ассоциации: I – (Cd + Zn + In + Sn); II – (Ga + V + K + Al + Mg); III – (Co + Ni + Bi + Sb + Mo + Tl); IV– (Se + Au + Mn + Si + S); V– (Cu + Ge + Ag + Ba + Cr); VI– (Te + Pb) + Hg + Na; VII– (P + Ca); VIII– (U + W) + Ti; IX – (As + Fe).

Ассоциация I обусловлена микровключениями сфалерита, в основном, приуроченных к ядру конкреции (зона А). В цементирующей матрице отмечается присутствие как реликтовых рудокластов халькопирит-сфалеритового состава, так и аутигенных кристаллических сфалеритовых агрегатов. Ассоциация II связана с микровключениями силикатов: пористое ядро конкреции пронизано мельчайшими включениями хлорита и слюды.

Ассоциация III отражает набор изоморфных примесей в пирите ядра конкреции. Одной из особенностей химического состава пирита являются низкие средние содержания Tl (17.4 г/т в зоне А, 14.3 г/т в зоне В) и Sb (78.6 в зоне А и 58.0 в зоне В) по сравнению с рудокластами колломорфного пирита и его аутигенными разновидностями из сульфидных диагенитов (рис. 7а, г). Вероятно, это связано с отсутствием или малым количеством обломков колломорфного пирита в исходном осадке, как правило, обогащённых этими элементами. Наиболее значимые корреляционные зависимости установлены между содержаниями Tl, Sb и Mo: Tl-Mo r = 0.89, Sb-Mo r = 0.87. Эти элементы в ассоциации с Со и Ni, а также Bi, Se и Au входят в состав выделенных разновидностей пирита, слагающих конкрецию. При этом содержания Ni в ядре являются аномально высокими при умеренных концентрациях Со, сопоставимых с зернистыми



Рис. 7. Зависимость содержаний микроэлементов (г/т) в разновидностях пирита конкреции.

Типы пирита: 1 – пористый тонкозернистый (зона А) и кристаллический пирит (зона В) с реликтами пирита зоны А; 2 – мелкозернистый кристаллический зоны С; 3 – зернистые конкреции из сульфидных турбидитов; 4 – фрамбоиды пирита; 5 – рудокласты колломорфного пирита.

Fig. 7. Correlation between trace element contents (ppm) in types of pyrite of the nodule.

Types of pyrite: 1 - porous fine-grained (zone A) and crystalline pyrite (zone B) with relics of pyrite of zone A; 2 - small-grained crystalline (zone C); 3 - granular nodules from sulfides turbidites; 4 - framboids; 5 - clasts of colloform pyrite.

конкрециями (см. рис. 7б). Максимальные содержания Se в ядре конкреции в 3–4 раза превышают содержания в зернистых конкрециях сульфидных диагенитов (см. рис. 7в). Повышенные содержания Мо в ядре и кайме изученной конкреции не уступают фрамбоидальному пириту (среднее из 6 анализов 163 г/т) и конкрециям (среднее из 14 анализов 22 г/т) сульфидных диагенитов (см. рис. 7г). Молибден – типичный гидрогенный элемент; вероятно, он был сорбирован пиритом из морской воды на стадии раннего диагенеза.

Присутствие Si в ассоциации IV, как и в случае с элементами ассоциации II, обязано пористому строению ядра конкреции с многочисленными включениями нерудных минералов. Пониженные содержания Au в кайме конкреции (2.5–7.4 г/т) соответствуют содержаниям в зернистых конкрециях сульфидных турбидитов (см. рис. 7д). Для Au не установлена значимая корреляция с Ag (r = 0.56), несмотря на аномальные концентрации элементов в составе конкреции. Для Au характерно наличие сильной зависимости от содержаний Se и Mn, являющихся изоморфными примесями в пирите.

Ассоциации V (Ag, Cu, Ge, Ba и Cr), возможно, обусловлена включениями халькопирита или сульфосолей Cu, сосредоточенных в промежуточной кайме (зона В). Присутствие Ва коррелирует с наличием барита в изучаемых отложениях. Ассоциация VI (Te + Pb) указывает на присутствие включений аргентита, установленного ранее в углеродистых алевропелитах месторождения (Ярославцева и др., 2012). Мельчайшие (до 5 мкм) выделения аргентита ассоциируют с аутигенными сфалеритом и тетраэдритом. Однако содержания Pb в изученной конкреции довольно высокие (см. таблицу), что позволяет предположить и другие источники этого элемента. Вероятнее всего, Рb изоморфно входит в состав барита, галенита и халькопирита (Ag, Cu, Ge).

В отдельные группы объединены элементы Р, Ca, U, W и Ti. Ассоциация VII (Ca + P) отражает присутствие апатита или кальцита, а ассоциация VIII (U + W + Ti) – рутила. Интересным является нахождение As и Fe (ассоциация IX) в конце корреляционного пути вне каких-либо связей с другими элементами. Мышьяком обогащены обе зоны конкреции, но в большей степени – внешняя зона В. Помимо высоких содержаний изоморфной примеси As, в пирите установлены включения арсенопирита до 5 мкм. Средние содержания As в кайме конкреции сопоставимы с содержаниями в рудокластах колломорфного пирита (6431 г/т) сульфидных диагенитов (см. рис. 7е). Раннедиагенетический фрамбоидальный пирит отличается пониженными концентрациями As (1086 г/т). Для зернистых конкреций характерен большой разброс содержаний Аѕ (от 200 г/т до 1.7 %).

Обсуждение результатов исследований

Углеродистые алевропелиты Сафьяновского месторождения содержат многочисленные аутигенные конкреции, фрамбоиды и метакристаллы пирита. Конкреции имеют зональное строение: выделяется ядро пойкилитового микрозернистого пирита (зона A), превращённого на периферии в метакристаллические агрегаты пирита (зоны В и С).

Зона А, вероятно, образовалась на стадии раннего диагенеза в результате цементации пиритом компонентов сульфидно-гиалокластитового осадка. Источником вещества послужили рудокласты и гиалокласты, подвергнувшиеся гальмиролизу. Как правило, в диагенетических сегрегациях и конкрециях высокие концентрации элементов могут быть связаны с микровключениями исходных минералов и поступлением элементов из иловых вод на наиболее ранней стадии диагенеза (Сафина, Масленников, 2009). Донорами электронов могли служить как окислявшиеся сульфиды, так и органическое вещество. При формировании зоны В цементационные процессы постепенно заменяются метасоматическими, возможно, на стадии позднего диагенеза. В этот период происходило превращение тонкозернистого пирита в кристаллический мелкозернистый пирит (зона В). Зёрна пирита послужили затравками для метасоматического роста кристаллов пирита на ранней стадии катагенеза (зона С).

МИНЕРАЛОГИЯ 3(4) 2017

Предполагается, что на этой стадии существовали щелочные условия, благоприятные для растворения алюмосиликатов, кварца и рутила. Восстановительные условия благоприятствовали высвобождению большинства микроэлементов в поровые растворы. Процессы преобразования вмещающих пород завершились на границе со стадией мезокатагенеза, что было показано ранее (Грабежев и др. 2001).

По данным ЛА-ИСП-МС, в ядре (зона А) концентрируются элементы, как рудной, так и гиалокластогенной ассоциаций. При формировании зоны В, очевидно, происходило растворение алюмосиликатов, в связи с чем доминируют элементы рудной ассоциации. Как и в других пиритовых конкрециях из колчеданных (Genna et al., 2015) и золоторудных (Large et al., 2009; 2011; Thomas et al., 2011) месторождений, зона С часто обеднена элементами-примесями. В нашем примере исключение представляют As, Ti, U и Ag. В отличие от других пиритовых конкреций из колчеданных месторождений Брейсмак-МакЛеод (Канада), Лаханос (Понтиды) и Юбилейное (Южный Урал), в конкреции Сафьяновского месторождения внешняя зона обеднена большинством микроэлементов, что свидетельствует о незавершённости геохимического цикла аутигенного минералообразования. Очевидно, растворы не достигали насыщения, необходимого для отложения соответствующих аутигенных минералов. Не исключено, что отложение сдерживалось органическим веществом, обеспечивавшим сильно-восстановительные условия, благоприятные для растворения теллуридов, арсенидов, сульфосолей и других акцессорных минералов. Восстановительные условия благоприятствовали концентрации UO₂. Другое объяснение может быть связано с направленным уменьшением содержаний элементов-примесей от ядра к кайме конкреции в связи с постепенным истощением минералообразующего раствора в закрытой системе.

По сравнению с пиритовыми конкрециями из сульфидных турбидитов, в изученной конкреции содержания Au и Ni на порядок выше при минимальных содержаниях Tl и Sb. Предполагается, что дополнительным источником Au и Ni для пиритовых конкреций, локализующихся в чёрных сланцах, служило органическое вещество. Вероятно, в углеродистые илы не попадали рудокласты неустойчивых разновидностей колломорфного и апопирротинового пирита, как правило, обогащённых Tl и Sb (Масленникова, Масленников, 2007).

Заключение

Таким образом, получены первые данные по ЛА-ИСП-МС микротопохимии и типохимизму поверхности среза конкреции из углеродистых алевропелитов неметаморфизованного Сафьяновского колчеданного месторождения. Анализ материалов позволяет сделать следующие выводы.

1. Пиритовые конкреции из углеродистых алевропелитов имеют минералого-геохимическую зональность, сопоставимую с зональностью пиритовых конкреций из колчеданных месторождений Брейсмак-МакЛеод (Канада) и Лаханос (Понтиды) (ссылки). Типичным является обогащение ядра, сложенного пойкилитовым пиритом, рудными и гиалокластогенными элементами, а также обеднение элементами-примесями каймы. Обеднение каймы большинством микроэлементов свидетельствует о незавершённости геохимического цикла аутигенного минералообразования по сравнению с ранее изученными пиритовыми конкрециями.

2. По сравнению с пиритовыми конкрециями, встречающимися в сульфидных турбидитах этого же месторождения, в изученной конкреции максимальные содержания Au и Ni на порядок выше (до 33 и 600 г/т, соответственно) при минимальных содержаниях Tl. Предполагается, что в дополнение к растворявшимся рудокластам источником Au и Ni для пиритовых конкреций, локализующихся в чёрных сланцах, также служило органическое вещество.

3. Таким образом, полученные данные расширяют представления о дифференциации вещества в условиях сульфидного аутигенеза. Анализ распределения элементов-примесей рудной ассоциации в сульфидах околорудных горизонтов особенно важен при прогнозно-поисковых работах. Нередко содержания химических элементов в диагенетическом пирите колчеданоносных вулканогенно-осадочных горизонтов на один–два порядка выше или сопоставимы с фоновыми осадками. Открываются перспективы для сравнительного анализа пиритовых конкреций колчеданоносных и безрудных вулканогенно-осадочных горизонтов.

Авторы благодарны А.С. Целуйко за помощь в работе, С.П. Масленниковой и И.А. Блинову – за выполнение аналитических работ, сотруднику Университета Тасмании Л.В. Данюшевскому – за возможность проведения ЛА-ИСП-МС анализов.

Исследования проведены в рамках проекта РФФИ (17-05-00854).

Литература

Архиреева Н.С., Котляров В.А. (2016) Минеральный состав гематит- и углеродсодержащих алевропелитов Александринского и Сафьяновского колчеданных месторождений (Урал). *Минералогия*, **2**(2), 60–70.

Грабежев А.И., Молошаг В.П., Сотников В.И., Мурзин В.В., Коровко А.В., Жухлистов А.П. (2001) Метасоматический ореол Сафьяновского ZnCu месторождения, Средний Урал. *Петрология*, 9(3), 294–312.

Коровко А.В., Двоеглазов Д.А. (1991) Позиция Сафьяновского рудного поля в строении Режевской структурно-формационной зоны (Средний Урал) / Геодинамика и металлогения Урала. Свердловск, УрО РАН, 151–152.

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

Масленникова С.П., Масленников В.В. (2007) Сульфидные трубы палеозойских «чёрных курильщиков» (на примере Урала). Екатеринбург-Миасс, УрО РАН, 312 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., Данюшевский Л.В., Целуйко А.С., Гладков А.Г., Крайнев Ю.Д. (2014) Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Екатеринбург, Рио УрО РАН, 340 с.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А., Целуйко А.С. (2017) Микротопохимия марказит-пиритовой конкреции в иллит-гематитовых госсанитах медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Понтиды, Турция) по данным ЛА-ИСП-МС. *Минерало*гия, **3**(3), 48–70.

Молошаг В.П., Грабежев А.И., Викентьев И.В., Гуляева Т.Я. (2004) Фации рудообразования колчеданных месторождений и сульфидных руд медно-золото-порфировых месторождений Урала. *Литосфера*, (2). 30–51.

Мурзин В.В., Варламов Д.А., Ярославцева Н.С., Молошаг В.П. (2010) Минералогия и строение баритсульфидных жил Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал). Уральский минералогический сборник № 17. Миасс-Екатеринбург, УрО РАН, 12–19.

Сафина Н.П., Аюпова Н.Р. (2017) Диагенетический бурнонит (CuPbSbS₃) из кластогенных руд Сафьяновского медно-цинково-колчеданного месторождения, Средний Урал. Записки РМО, **146**(2), 73–87.

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

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

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

Язева Р.Г., Молошаг В.П., Бочкарев В.В. (1991) Геология и рудные парагенезисы Сафьяновского колчеданного месторождения в среднеуральском шарьяже. *Геология рудных месторождений*, **33**(4), 47–58.

Ярославцева Н.С., Масленников В.В., Сафина Н.П., Лещев Н.В., Сорока Е.И. (2012) Углеродсодержащие алевропелиты Сафьяновского медно-цинковоколчеданного месторождения (Средний Урал). Литосфера, (2), 106–125.

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.

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, Aditibi, Canada, and implication for exploration]. *Economic Geology*, **110**(8), 2087–2108.

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 Carlinstyle sediment-hosted deposits]. *Economic Geology*, **104**(5), 635–668.

Large R.R., Bull S.W., Maslennikov V.V. (2011) [A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlintype and orogenic gold deposits]. *Economic Geology*, **106**(3), 331–358.

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2009) Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy VHMS (the Southern Urals, Russia) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS). *Economic Geology*, **104**(8), 1111–1141.

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), 1–31.

Wilson S.A., Ridley W.I., Koenig A.E. (2002) Development of sulphide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 17(4), 406–409.

References

Arkhireeva N.S., Kotlyarov V.A. (2016) [Mineral composition of hematite- and carbonaceous mudstones of the Alexandrinka and Saf'yanovka massive sulfide deposits (Ural)]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **2**(2), 60–70. (in Russian)

Grabezhev A.I., Moloshag V.P., Sotnikov V.I., Murzin V.V., Korovko A.V., Zhuchlistov A.P. (2001) [Metasomatic aureole of the Saf'yanovka massive sulfide deposits, Middle Ural]. *Petrologiya [Petrology]*, 9(3), 294– 312. (in Russian)

Korovko A.V., Dvoeglazov D.A. (1991) [The position of the Saf'yanovka ore field in the structure of the Rezhevsky structural and formation zone (Middle Urals)] In: Geodynamics and metallogeny of the Urals. Sverdlovsk, UB RAS, 151–152. (in Russian)

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

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tret'yakov G.A., Melekestseva I.Yu., Safina N.P., Belogub E.V., Large R.R., 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., Artemyev D.A., Tseluyko A.S. (2017) [Microtopochemistry of marcazitepyrite nodule in illit-hematite gossanites of Lahanos massive sulfide deposit (Pontides, Turkey) by LA-ICP-MS data]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **3**(3), 48–70.

Moloshag V.P., Grabezhev A.I., Vikent'ev I.V., Gulyaeva T.Ya. (2004) [Facies of ore formation of massive sulfide deposits and sulfide ores cooper-cold porphyry deposits of the Urals]. *Litosfera [Lithosphera]*, (2), 30–51. (in Russian)

Murzin V.V., Varlamov D.A., Yaroslavtseva N.S., Moloshag V.P. (2010) [Mineralogy and structure of the barite-sulfide veins of Saf'yanovka massive sulfide deposits (Middle Urals)]. Uralskij minyralogicheskij sbornik [Urals mineralogical collection], (17), Miass-Yekaterinburg, UB RAS, 12–19. (in Russian) Safina N.P., Maslennikov V.V. (2009) [Ore clasts of massive sulfide deposits Yaman-Kasy and Saf'yanovka (Ural)]. Miass, UB RAS, 260 p. (in Russian)

Safina N.P., Ayupova N.R. (2017) [Diagenetic bournonite (CuPbSbS₃) of clastic ores from the Saf'yanovka cooper-zinc massive sulfide deposit, Central Urals]. *Zapiski RMO [Note the All-Union Mineralogical Society]*, **146**(2), 73–87. (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) Yazeva R.G., Moloshag V.P., Bochkarev V.V. (1991) [Geology and ore paragenesis of the Safynovka massive sulfide deposits in the Middle Urals overthrust]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy* [Geology of Ore Deposits], **33**(4), 47–58. (in Russian)

Yaroslavtseva N.S., Maslennikov V.V., Safina N.P., Leshchev N.V., Soroka E.I. (2012) [Black shales of the Saf'yanovka massive sulfide deposit, Middle Urals]. *Litosfera [Lithosphera]*, (2), 106–125. (in Russian)

Поступила в редакцию 19 декабря 2017 г.