УДК 535.435(470.5)

# ТИПОХИМИЗМ И МИКРОТОПОХИМИЯ ПИРРОТИН-ПИРИТОВОЙ КОНКРЕЦИИ ДЕРГАМЫШСКОГО КОБАЛЬТ-МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЮЖНЫЙ УРАЛ

**И.Ю. Мелекесцева<sup>1</sup>, В.В. Масленников<sup>1,2</sup>, Н.П. Сафина<sup>1,2</sup>, Д.А. Артемьев<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия, melekestseva-irina@yandex.ru
<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, ул. 8 Июля 10, г. Миасс, Челябинская обл., 456301 Россия

# CHEMICAL COMPOSITION AND TRACE ELEMENT PATTERN OF A PYRRHOTITE-PYRITE NODULE FROM THE DERGAMYCH CO-BEARING MASSIVE SULFIDE DEPOSIT, SOUTH URALS

I.Yu. Melekestseva<sup>1</sup>, V.V. Maslennikov<sup>1,2</sup>, N.P. Safina<sup>1,2</sup>, D.A. Artemyev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, Chelyabinsk district, 456317 Russia; melekestseva-irina@yandex.ru <sup>2</sup> South-Urals State University, Miass branch, ul. 8 Iyulya 10, Miass, Chelyabinsk district, 456301 Russia

Методом ЛА-ИСП-МС изучено распределение элементов-примесей в пирротин-пиритовой конкреции из сульфидно-серпентинитовых «гравелитов» Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения. Отмечается зональное строение конкреции с пористым ядром, сложенным пирротином и пиритовой каймой, вероятно, образовавшихся на различных этапах: диагенезе (пирит) и катагенезе (пирротин). Каждая зона характеризуется своими геохимическими особенностями. Кобальт, Ni и As являются главными микропримесями в пиритовой кайме. ЛА-ИСП-МС микрокартирование показало, что Со и Ni в радиальных сростках кристаллов пирита распределены зонально-секториально. Центральные части кристаллов обогащены Со и обеднены Ni по сравнению с тонкой внешней каймой. Мышьяк характеризуется повышенными содержаниями в центральных частях пиритовых кристаллов. Его пониженные содержания наблюдаются в зоне, которая «примыкает» к пористому пирротиновому ядру, а также в тонкой краевой зоне. Сурьма и Se концентрируются в пирите. Их повышенные содержания характерны для краевых частей кристаллов. Повышенные, локальные содержания Tl устанавливаются в узкой краевой части кристаллов пирита. Серебро в пирите распределено относительно равномерно. Для пирротина, образующего ядро конкреции, установлены повышенные содержания большинства элементов-примесей. Повышенные концентрации Мо, Ті и U образуют прерывистую оторочку вокруг конкреции на контакте с нерудными минералами. Ванадий, Ga, Mn и Cr ассоциируют друг с другом и присутствуют, главным образом, в нерудных минералах. Установлено различное поведение некоторых элементов-примесей при диагенезе и катагенезе сульфидно-серпентинитовых «гравелитов».

Илл. 6. Табл. 2. Библ. 23.

*Ключевые слова:* ЛА-ИСП-МС, пирит, пирротин, конкреции, серпентиниты, Дергамышское колчеданное месторождение, Главный Уральский разлом, Южный Урал.

Distribution of trace elements of pyrrhotite-pyrite nodule from sulfide-serpentinite «gravelites» of the Dergamysh Co-bearing massive sulfide deposit is studied using LA ICPMS method. The nodule is zonal with a central porous core composed of pyrrhotite and a pyrite rim, which were probably formed during diagenesis (pyrite) and anadiagenesis (pyrrhotite). Each zone is characterized by its own geochemical features. Cobalt, Ni, and As are main trace elements of the pyrite rim. The LA

ICP MS mapping showed that the distribution of Co and Ni in radial intergrowths of pyrite crystals is zonal and sectorial. The central parts of the crystals are enriched in Co and Ni relative to the fine outer rim. Arsenic is characterized by higher contents in the central parts of the pyrite crystals. Its lower contents are typical of a zone, which adjoins the porous pyrrhotite core, as well as of a fine rim zone. Antimony and Se are concentrated in pyrite. Their higher contents are typical of the marginal parts of crystals. The higher (but discontinuous) Tl contents are determined in a narrow marginal part of the pyrite crystals. Silver in pyrite is distributed relatively homogeneous. Pyrrhotite from a nodule core is characterized by the higher contents of most trace elements. The higher Mo, Ti, and U contents form a discontinuous rim around the nodule at the contact with silicates. Vanadium, Ga, Mn, and Cr are associated with each other and are present mostly in silicates. Different behavior of some trace elements is identified during diagenesis and anadiagenesis of the sulfide-serpentinite «gravelites».

Figures. 6. Tables 2. References. 23.

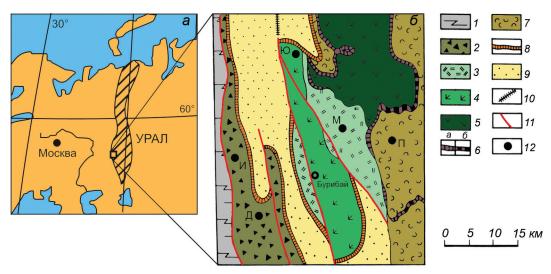
*Key words:* LA-ICP-MS, pyrite, pyrrhotite, nodules, serpentinites, Dergamysh massive sulfide deposit, Main Urals Fault, South Urals.

#### Введение

При изучении руд колчеданных месторождений редко уделяется внимание таким морфологическим элементам как конкреции, которые часто единичны, но в то же время их изучение может иметь не только фундаментальное, но и прикладное значение. В рамках проекта РФФИ «Типохимизм и микротопохимия сульфидных конкреций колчеданных месторождений» начато изучение конкреций в рудных и безрудных горизонтах колчеданных месторождений различных рудно-формационных типов (Масленников и др., 2017; Сафина и др., 2017; Melekestseva et al., 2018). Одной из задач проекта является изучение конкреций на кобальт-медноколчеданных месторождениях, ассоциирующих с ультрамафитами Главного Уральского разлома на Южном Урале. В связи с этим целью настоящей работы является установление типохимизма пирротин-пиритовой конкреции в серпентинитсульфидных песчаниках Дергамышского кобальтмедноколчеданного месторождения на Южном Урале. Это месторождение является единственным отрабатываемым колчеданным месторождением на Урале, залегающим в ультрамафитовых породах. Ранее было установлено его происхождение в результате разрушения сульфидной постройки и сходство с современными сульфидными залежами Атлантического океана, формирующимися на ультрамафитах (Зайков, Мелекесцева, 2005; Масленников, 2006; Мелекесцева, 2007; Nimis et al., 2008; Зайков и др., 2009; Масленников и др., 2014, 2016). В задачи работ входили точечный анализ и микрогеохимическое картирование пирротин-пиритовой конкреции и интерпретация полученных геохимических результатов.

#### Методы исследования

Главным методом исследований стала массспектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) Точечные анализы и микрогеохимическое картирование проведено на масс-спектрометре Agilent 7700x (RF Power -1550 Вт, рабочий газ – Аг, скорость несущего потока 0.95 л/мин, плазмообразующий поток Ar 15 л/мин, охлаждающий поток Ar 0.9 л/мин) с программным комплексом MassHunter и лазерной приставкой New Wave Research UP-213 (ИМин УрО РАН, аналитик Д.А. Артемьев) при следующих условиях: лазер Nd:YAG, длина волны излучения 213 нм; энергия пучка (fluence) -2.5-3.5 Дж/см<sup>2</sup>; частота повторения импульсов 7-10 Гц, 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. 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. Микрокарты распределения элементов-примесей построены 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



*Рис. 1.* Географическая позиция (а) и положение Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения (отмечено звездочкой) на схеме Бурибайского рудного района (б). Рисунок (б) по (Зайков, 2006), с изменениями.

1 — метаморфизованные вулканогенно-осадочные отложения, рифей; 2 — меланж-олистостромовый офиолитовый комплекс, ордовик—ранний девон (?); 3, 4 — формация натриевых базальтов-риолитов, средний девон: 3 — риолитдацит-андезит-базальтовый комплекс, ранний девон, 4 — яшмово-риолит-базальтовый комплекс, ранний живет; 5 — андезит-базальтовая формация, эйфель; 6 — кремнистые горизонты: яшмы (а) и гематит-кварцевые породы (б), средний девон; 7 — тефро-терригенный комплекс, живет; 8 — силициты, верхний девон; 9 — терригенный комплекс, верхний девон—нижний карбон; 10 — габбро-диабазовая формация, ранний карбон; 11 — региональные разломы; 12 — колчеданные месторождения (Д — Дергамышское, И — Ивановское, Ю — Юбилейное, М — Маканское, П — Подольское).

Fig. 1. Geographical setting (a) and position of the Dergamysh C0-bearing massive sulfide deposit within the Buribay ore district (δ), modified after (Zaykov, 2006).

1 – metamorphosed volcanosedimentary rocks, Riphean; 2 – melange-olistostrome ophiolite complex, Ordovician–Early Devonian (?); 3, 4 – complex of Na basalts–rhyolites, Middle Devonian: rhyolite-dacite-andesite-basaltic complex (Early Devonian), 4 – jasper-rhyolite-basaltic complex (Early Givetian); 5 – andesite-basaltic complex, Eifelian; 6 – siliceous horizons, Middle Devonian: jaspers (a) and hematite-quartz rocks (δ); 7 – tefro-terrigenous complex, Givetian; 8 – cherts, Upper Devonian; 9 – terrigenous complex, Upper Devonian–Lower Carboniferous; 10 – gabbro-diabase complex, Early Carboniferous; 11 – regional faults; 12 – massive sulfide deposits (Д – Dergamysh, И – Ivanovka, Ю – Yubileynoe, M – Makan, Π – Podol).

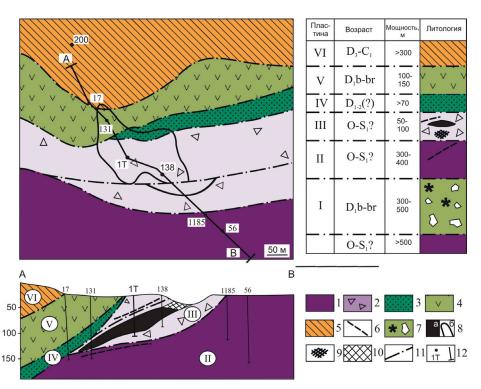
линий 12-15 мкм, прожиг осуществлялся со скоростью 10 мкм/с. Длина линий варьирует от размера необходимого для картирования участка и составляет 0.1-10 мм, количество линий – от ширины картирования.

## Геологическая позиция и строение месторождения

Дергамышское кобальт-медноколчеданное месторождение находится в 25 км к юго-западу от г. Баймак в Баймак-Бурибайском колчеданоносном районе на юге Республики Башкортостан (рис. 1). Месторождение приурочено к зоне Главного Уральского разлома, находится на западном крыле региональной синформы и сложено тектоническими пластинами серпентинитов, базальтов и вулканогенно-осадочных пород силура и девона (рис. 2) (Зайков и др., 2009).

На месторождении выделяется шесть тектонических пластин мощностью 50-400 м (см. рис. 2) (Зайков и др., 2009; и ссылки внутри). Самая нижняя пластина, подстилающая рудоносные серпентиниты, представлена олистостромовой толщей пёстрого состава и сложного блокового строения. В ней присутствуют крупные олистолиты фтанитов, яшм, базальтов, андезитов и кварц-плагиоклазовых риолитов, офикальцитовых брекчий. Последние слагают блоки размером от метра до нескольких десятков метров в полимиктовых олистостромах на левобережье р. Дергамыш близ пос. Байгускарово. В кровле пластины залегают серпентинитовые конгломераты и песчаники. В составе обломочного материала присутствуют углеродистые отложения с силурийскими граптолитами.

Вторая пластина сложена брекчированными серпентинитами, в кровле которых располагается сульфидное линзообразное тело с массивными и



*Puc. 2.* Геологическая карта, разрез и тектоностратиграфическая колонка Дергамышского месторождения по (Melekestseva et al., 2013), с дополнениями.

1 — серпентинитовый меланж по дунитам и гарцбургитам; 2 — брекчированные серпентиниты с зонами тальк-карбонатных метасоматитов и силлами диабазов и габбро; 3 — вулканомиктовые и полимиктовые песчаники с прослоями кремней и пластинами серпентинитов нижнего-среднего девона (?); 4 — дациты и подчинённые андезиты с линзами углеродистых алевролитов баймак-бурибайской свиты ( $D_1$ b-br); 5 — кремни мукасовского горизонта ( $D_3$ ); 6 — тела габбро, габбро-диабазов (внемасштабный знак); 7 — олистострома с олистолитами кремней, риолитов, базальтов и офикальцитовых брекчий; 8 — руда: a — рудное тело, b — его проекция на поверхность; b — прожилково-вкрапленная минерализация; b — зона окисления рудного тела; b — разломы; b — разведочные скважины.

Fig. 2. Geological map, cross-section, and tectonostratigraphic column of the Dergamysh deposit modified after (Melekestseva et al., 2013).

1- serpentinite melange after dunites and harzburgites; 2- brecciated serpentinites with zones of talc-carbonate metasomatites and sills of diabases and gabbor; 3- volcanomictic and polymictic sandstones with interlayers of cherts and sheets of serpentinites of the Lower and Middle Devonian (?); 4- dacites and subordinate andesites with lenses of coaliferous siltstones of the Baimak-Buribay Formation ( $D_1$ b-br); 5- cherts of Mukasovo Horizon ( $D_3$ ); 6- gabbor, gabbro-diabases (not to scale); 7- olistostrome with olitoliths of cherts, rhyolites, basalts, and ophicalcite breccias; 8- ore: a- orebody, 6- its projection on the surface; 9- stringer-disseminated mineralization; 10- oxidation zone of the orebody; 11- faults; 12- exporation boreholes.

обломочными рудами. В нижней части пластины выявлен прослой серпентинитовых песчаников и гравелитов, а в средней присутствуют несколько тел габбро-пегматитов. Третья, «надрудная», пластина близка по составу ко второй и представлена брекчированными серпентинитами с линзами тальк-карбонатных пород, блоками габброидов и диабазов.

Четвёртую пластину слагают вулканомиктовые отложения нижнего-среднего девона с прослоями углеродистых алевролитов и песчаников, плитчатыми телами серпентинитов. Пятая пластина сло-

жена андезитами и дацитами от толеитовых до известково-щелочных. Шестая пластина с наиболее высоким стратиграфическим положением представлена флишоидными отложениями зилаирской свиты с фтанитами и силицитами в основании разреза (мукасовский горизонт), образующими ядро брахисинклинальной складки.

#### Состав и строение рудного тела

Главное рудное тело имеет северное падение под углом 30–35°, выклиниваясь на глубине 130 м

(Бучковский, 1966ф). Форма тела линзовидная, мощность варьирует от 6.5 до 40 м в раздуве, поперечник 150-200 м. На флангах тело расщепляется на 2-3 пластообразные пластины, разделенные серпентинитами, габбро и пироксенитами. Контакты рудного тела с вмещающими породами резкие; в лежачем боку залежи они сопровождаются маломощной зоной дробления и рассланцевания, а в висячем – рудокластитами. Внутри залежи наблюдаются линзы и отдельные обломки талькхлоритовых пород. Вмещающие породы подвержены метасоматическим изменениям в виде оталькования, окварцевания, карбонатизации и хлоритизации. Современное изучение руд месторождения проведено на образцах из керна новых скважин, пробуренных в 1999 г. (скв. 1Т) и 2004–2006 гг. (скв. 200 и 207) (Зайков и др., 2009), а также из карьера (2014–2016 гг.) (Масленников и др., 2014, 2016).

При геологоразведочных работах руды месторождения подразделены на сплошные и вкрапленные. По минеральному составу в них выделено два типа: халькопирит-марказитовые и халькопиритпиритовые (в основном, сплошные разности) и пирит-марказитовые (зафиксированы в центральной части в виде прослоя и широкого распространения не имеют). Главные рудные минералы – пирит, марказит, халькопирит; второстепенные - пирротин, магнетит, ильменит, хромит, минералы группы линнеита, сфалерит, кубанит; редкие – золото, валлериит, кобальтин, герсдорфит, никелин (Зайков и др., 2009). Скважиной 1Т в центральной части рудного тела вскрыты агломератовые обломочные руды в ассоциации с псаммитовыми и псефитовыми разностями. В разрезе скважины выделено пять рудных интервалов, разделенных брекчиями серпентинитового или смешанного состава (обломки руды и серпентинитов), «перетёртыми» (?) рудами, а также кластогенными слоями (Зайков и др., 2009).

Судя по распределению и соотношению рудных фаций, залежь была реконструирована как сильно разрушенный сульфидный холм (Масленников и др., 2014). Подрудные серпентиниты содержат вкрапленность пирита и халькопирита, а также редкие жилы этих минералов. Нижняя часть рудной линзы сложена гидротермально-метасоматическим серным колчеданом, образовавшимся по серпентинитам, а в ядре холма появляются ячеистые плиты, сложенные перепончатыми агрегатами колломорфного пирита. Среди последних иногда встречаются многочисленные включения трубок «червей» диаметром 0.8 мм, сложенных

колломорфным пиритом (Масленников и др., 2016, 2017). Полости трубок заполнены агрегатами мелкозернистого пирита.

Верхняя часть рудной залежи сложена грубообломочными пиритовыми брекчиями, состоящими из обломков массивного и ячеистого серного колчедана. В карьере на восточном склоне сульфидного холма участками появляются относительно мощные (до 1 м) слои сульфидных брекчий, почти полностью состоящие из фрагментов пиритхалькопиритовых труб чёрных курильщиков. Стратиграфически выше нарастает количество тонких (1-10 реже до 20 см) прослоев сульфидных гравелитов и песчаников, переслаивающихся с алевролитами. Аналогичные слои образуют пластообразные выклинки рудной залежи, встречающиеся в керне скважин в виде слоёв мощностью до 40 см. Для флангов месторождения характерны руды обломочной, брекчиевой, колломорфной текстур.

В 2004 г. на северо-западном фланге месторождения (см. рис. 2) ОАО ЮВГРЭ (г. Сибай) была пробурена скважина № 200, которая на глубине 276.1-276.3 м вскрыла горизонт пирит-халькопирит-пирротиновых «гравелитов» мощностью 20 см среди бутылочно-зеленых серпентинитов с карбонатными прожилками и жилами мощностью до 0.5 см. Минеральный состав этого рудного горизонта по преобладанию пирротина и присутствию ассоциирующих друг с другом Со-Ni (кобальтин, герсдорфит, никелин) и Ві-Те (пильзенит) минералов и самородного золота отличается от существенно пиритовых руд главного рудного тела месторождения и сходен с составом руд Ишкининского и Ивановского месторождений (Зайков и др., 2009).

#### Морфология пирротин-пиритовых конкреций

«Гравелиты» сложены из угловатых, близких к изометричным, фрагментов (обломков?) пирита и пирротина размером 1—4 мм, на которые наложен более поздний халькопирит (рис. 3). Некоторые фрагменты сливаются и образуют стяжения размером до 1 см в поперечнике. Цемент представлен псефитовой рудной и породной массой. Наблюдаются обломки серпентинитов поперечником до 5 см. Главные минералы гравелитов — пирит, пирротин, халькопирит; второстепенные — кубанит, пентландит, макинавит, хромит; редкие — никелин, кобальтин, герсдорфит, самородное золото, пильзенит(?).



*Puc. 3.* Пирит-халькопирит-пирротиновый «гравелит» с обломками серпентинитов северного фланга Дергамышского месторождения.

Fig. 3. Pyrite-chalcopyrite-pyrrhotite «gravelite» with serpentinite clasts of the northern flank of the Dergamysh deposit.

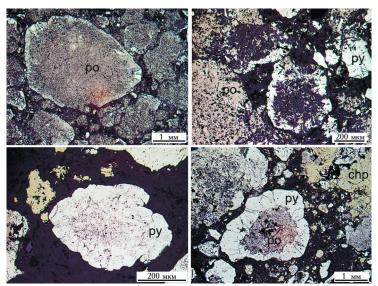
Микроскопические наблюдения показывают, что обломки первичных руд очень редки и, в большинстве случаев, практически полностью замещены более поздними пиритом, пирротином, нерудными минералами и, местами, халькопиритом с сохранением обломочных контуров (рис. 4а, б). Многочисленные агрегаты кристаллического пирита обладают определённым сходством с конкрециями и характеризуются центральной пористой пиритовой зоной, которая окружена каймой из сростков кристаллического пирита (см. рис. 4в). Форма конкреций – линзовидная, сглаженно-угловатая; размер варьирует от первых сотен микрометров до 3 мм (Масленников и др., 2014). После травления в строении пиритовой каймы выявляются удлинённые кристаллы пирита с секториальным строением. Во многих случаях пиритовые конкреции, особенно их ядра, замещены (?) пластинчатыми кристаллами пирротина и нерудными минералами, образующими сетчатую структуру (см. рис. 4г). В центральных частях конкреций также наблюдаются мелкие раздробленные зёрна пирита и включения халькопирита. Раздробленные кристаллы пирита наружной зоны конкреций пронизаны тончайшими (мощностью первые микрометры) прожилками пирротина. Пирротин также замещает кристаллы пирита по зонам роста. Ангедральные агрегаты пирротина содержат многочисленные реликтовые включения пирита размером первые десятки микрометров.

### Химический состав пирротин-пиритовой конкреции

По данным точечного ЛА-ИСП-МС анализа, кристаллический пирит наружной каймы конкреции характеризуется низкими содержаниями рудных элементов-примесей (1 г/т и менее), за исключением (здесь и далее, медиана, г/т) Со (616), Ni (706), Cu (144), As (716), Se (22) и Sb (41) (табл. 1). Среди литогенных элементов-примесей в пирите выделяются Mg (68), Al (23), Si (297), P (84) и Ca (127). Пирротин из ядра конкреции содержит больше Co (873), Ni (990) и Se (69) и меньше Cu (64), As (53) и Sb (12). Содержания литогенных элементовпримесей в пирротине гораздо выше, чем в пирите за счёт сетчатой структуры пирротиновых агрегатов с нерудными минералами в интерстициях: Na (76), Mg (1719), Al (479), Si (3840), P (205), K (22), Са (4260) (см. табл. 1). Как видно из рис. 5, пирротин обогащён большинством элементов-примесей по отношению к пириту, образующему кайму конкреции, за исключением Cu, As и Sb при близких содержаниях Ge, In и Ті.

Микрогеохимическое картирование методом ЛА-ИСП-МС выявило различное распределение элементов-примесей в пределах конкреции (рис. 6). Наиболее яркая интенсивность распределения элементов-примесей выявляется в относительно гомогенном кристаллическом пирите наружной каймы, тогда как тесные сростки пирротина и нерудных минералов в ядре характеризуются низкими интенсивностями элементов-примесей, несмотря на повышенные абсолютные содержания некоторых элементов в пирротине (см. табл. 1).

Двучленное строение конкреции хорошо подчёркивается распределением Fe и S (более низкая интенсивность Fe и низкая интенсивность S в пирротине также связаны с его тесным срастанием с нерудными минералами). Распределение Со в отдельных кристаллах пирита из каймы имеет зонально-секториальный характер. В некоторых местах наружной пиритовой каймы по распределению Со выделяются три подзоны: 1) внутренняя, примыкающая к пирротиновому ядру и обогащённая Со;



*Puc. 4.* Пирротин-пиритовые конкреции в сульфидно-серпентинитовом «гравелите» Дергамышского месторождения.

Po – пирротин, ру – пирит, chp – халькопирит.

Fig. 4. Pyrrhotite-pyrite nodules of sulfide-serpentinite «gravelite» of the Dergamysh deposit.

Po – pyrrhotite, py – pyrite, chp – халькопирит.

2) промежуточная, обеднённая Со, и 3) внешняя, обогащённая Со на границе с нерудным матриксом. Распределение Ni противоположно распределению Со: участки его повышенных содержаний совпадают с областями пониженных содержаний Со. Содержания Аѕ в пиритовой зоне постепенно увеличиваются к краю конкреции. Сурьма относительно равномерно распределена в пирите и, чаще всего, максимумы и минимумы её содержаний совпадают с таковыми для Ni и Аѕ. Максимумы содержаний Со в отдельных кристаллах пирита, слагающих кайму конкреции. Серебро характеризуется относительно равномерным распределением в пирите.

Точки повышенных содержаний Си в пирротине из ядра конкреции совпадают с включениями халькопирита. За пределами конкреции содержания Си связаны с халькопиритовыми зёрнами, к которым приурочены повышенные интенсивности In. Золото, Ві, Те, Рb и Zn не зафиксированы в пирите и пирротине, но участки повышенных содержаний Au, Ві и Те тяготеют к участкам с повышенными интенсивностями Сu (агрегатам халькопирита), где выявлены микроскопические включения золота и теллурида висмута.

Помимо породообразующих элементов, нерудная составляющая серпентинит-сульфидных «гравелитов» концентрирует V, Mn, Ga и Cr. Совпадающие области повышенных интенсивностей Мо, Ті и U окаймляют конкрецию в нерудной матрице.

### Обсуждение

Диагенетические конкреции пирита — типичные образования тонкообломочных сульфидных руд и различных типов алевропелитов на колчеданных месторождениях (Масленников и др., 2017; Сафина и др., 2017). Ранее они не были описаны на кобальт-медноколчеданных месторождениях, связанных с ультрамафитами ГУР (Зайков и др., 2009). Однако детальное изучение рудного горизонта северо-западного фланга Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения показало, что некоторые линзовидные сростки пиритовых кристаллов с более пористой центральной зоной (см. рис. 4в) обладают сходством с конкрециями «классических» колчеданных объектов, связанных с вулканическими породами.

Диагенетические пиритовые конкреции, описанные в иллит-гематитовых госсанитах колчеданного месторождения Лаханос (Турция) (Масленников и др., 2017) и углеродистых алевропелитах Сафьяновского месторождения на Урале (Сафина и др., 2017), состоят, как минимум, из двух зон: центральной пористой и внешней кристаллической. В преобразованном серпентинит-сульфидном «гравелите» Дергамышского месторождения большинство конкреций замещено (?) пирротином либо полностью, либо частично (см. рис. 4а, г). Замещение пирротином центральной пористой зоны не даёт проследить начальную эволюцию конкреции так, как это было сделано на месторождении Ла-

Химический состав пирита и пирротина конкреции (г/т) Chemical composition of pyrite and pyrrhotite of the nodule (ppm)

Таблица 1 Table 1

N	Na <sup>23</sup>	$Mg^{25}$	Al <sup>27</sup>	Si <sup>29</sup>	P <sup>31</sup>	K <sup>39</sup>	Ca <sup>43</sup>	Ti <sup>49</sup>	V <sup>51</sup>	Cr <sup>53</sup>	Mn <sup>55</sup>	Co <sup>59</sup>	Ni <sup>60</sup>	Cu <sup>65</sup>	Zn <sup>66</sup>	Ga <sup>69</sup>	Ge <sup>72</sup>	$As^{75}$
IN	Iva	ivig	Al	31	Г	K	Ca	11	Пири		IVIII	Co	INI	Cu	ZII	Ga	Ge	AS
1	5.70	156	63	369	89	2.65	21	4.44	0.19	12	0.41	190	323	2	0.94	0.09	1.38	716
2	2.86	41	29	248	88	1.11	1.00	4.26	0.19	0.53	0.59	281	440	15	0.98	0.01	1.21	477
3	37	308	88	675	85	12	82	4.30	0.03	0.56	1.67	638	596	370	6.12	0.13	1.28	494
4	4.35	54	10	260	80	1.43	10	4.22	0.04	1.10	1.15	503	873	12	0.94	0.01	1.26	1034
5	14	88	17	366	83	4.25	14	4.21	0.07	1.62	1.32	312	718	23	0.83	0.03	1.13	1603
6	5.57	3.42	0.95	178	78	1.53	1.00	4.56	0.04	0.05	0.84	336	744	23	1.29	0.01	1.18	1581
7	4.73	0.56	0.29	217	81	2.12	11	4.01	0.02	0.18	0.84	541	934	11	1.00	0.00	1.18	1375
8	6.52	32	7.89	238	81	2.32	9.00	4.29	0.05	2.11	0.97	1158	1423	11	0.90	0.01	1.13	833
9	3.62	18	5.70	230	78	0.54	2.00	4.09	0.06	1.20	0.83	322	671	4	0.83	0.01	1.11	1588
10	17	220	71	469	83	1.88	16	4.22	0.14	6.50	1.80	773	525	490	9.90	0.06	0.91	535
11	13	134	46	393	86	14	2.00	3.83	0.07	1.86	0.80	235	483	284	2.23	0.09	1.02	949
12	5.18	49	23	228	85	1.34	3.00	4.00	0.08	2.65	0.72	363	772	7	1.00	0.01	1.01	1289
13	4.87	0.58	0.13	158	82	0.62	13	3.56	0.02	0.05	1.44	787	626	307	2.37	0.00	0.95	615
14	12	105	26	348	81	2.21	51	3.79	0.04	0.38	0.74	380	654	177	1.66	0.02	0.98	1262
15	29	65	23	297	78	4.94	14	3.86	0.08	2.20	1.97	1191	628	101	1.92	0.03	0.96	459
16	2.71	8.54	2.81	234	78	0.54	4.00	3.67	0.05	0.58	1.09	607	873	4	0.94	0.00	0.97	1595
17	4.20	46	12	245	77	0.87	20	3.53	0.05	1.20	1.44	918	704	144	3.89	0.00	0.86	602
18	3.13	7.00	2.50	182	85	0.60	0.00	3.51	0.04	1.02	1.00	152	352	1	0.89	0.00	0.86	1597
19	4.23	132	43	344	84	1.71	4.00	3.74	0.14	2.23	0.93	867	1318	9	0.95	0.03	0.89	1476
20	6.40	158	51	414	76	2.26	4.00	3.46	0.19	5.16	2.13	916	699	333	2.70	0.03	0.87	562
21 22	8.07 6.14	167 71	69 23	442 287	82 78	2.95 3.31	12 31	3.55 3.32	0.22 0.10	1.41 1.71	1.13 2.56	229 1293	580 756	19 188	1.18 2.50	0.08	0.70 0.94	1370 374
23	30	324	23 99	740	83	4.41	43	3.13	0.10	0.56	1.38	353	672	36	1.60	0.02	0.94	1097
23	Na <sup>23</sup>	$Mg^{25}$	$Al^{27}$	Si <sup>29</sup>	P <sup>31</sup>	K <sup>39</sup>	$Ca^{43}$	Ti <sup>49</sup>	$V^{51}$	Cr <sup>53</sup>	Mn <sup>55</sup>	Co <sup>59</sup>	Ni <sup>60</sup>	Cu <sup>65</sup>	Zn <sup>66</sup>	Ga <sup>69</sup>	Ge <sup>72</sup>	As <sup>75</sup>
24	31	340	96	710	83	2.49	91	3.55	0.04	0.17	1.75	799	502	144	3.08	0.13	0.93	430
25	8.40	70	16	317	95	2.09	35	3.22	0.05	0.66	1.58	646	643	430	9.10	0.01	0.90	550
26	4.41	12	4.00	206	87	2.29	38	3.48	0.03	0.46	0.97	527	908	163	3.35	0.00	0.88	816
27	4.00	16	5.39	232	86	1.59	24	3.29	0.03	0.27	2.46	995	736	248	2.84	0.00	0.99	353
28	5.82	7.60	2.59	224	86	2.93	26	3.55	0.02	0.02	1.30	837	1205	357	2.75	0.00	1.06	626
29	4.63	24	5.80	250	81	1.19	39	3.34	0.03	0.22	1.14	616	1133	117	1.80	0.00	0.83	1011
30	104	1108	337	2060	93	13	182	3.43	0.25	5.92	3.70	1057	777	365	15	0.34	0.89	438
31	27	263	60	604	85	5.64	59	3.33	0.08	1.12	1.29	524	954	37	2.88	0.08	0.84	1168
32	15	52	19	294	95	4.99	17	3.52	0.05	0.31	0.95	340	709	370	1.34	0.03	0.94	1003
33	34	211	59	508	92	4.02	54	3.54	0.02	0.15	1.65	905	661	350	5.80	0.07	0.95	434
34	5.27	20	5.97	259	98	1.40	10	3.57	0.05	0.48	1.23	687	819	6	0.97	0.01	0.83	588
35	82	1092	324	2080	100	13	222	3.33	0.35	6.44	3.80	1004	873	397	25	0.39	0.79	485
36	4.95	68	7.28		87	1.72	58	3.04	0.04	0.78	2.17	408	579	159	4.65	0.00	0.90	454
37	19	251	63	672	88	2.92	58	3.33	0.30	6.40	3.14	979	1210	261	3.76	0.06	0.85	482
M	6.14	68	23	297	84	2.26	17	3.55	0.05	1.02	1.29	616	709	144	1.92	0.02	0.94	716
20	20	050	250	2250	170	10	1260		Іиррот		5 12	100	621	51	1 72	0.20	1 27	15
38 39	29 17	950 597	259 191	2250 1407	170 209	18 15	4260 9900	3.22 3.15	0.04 0.36	0.79 11	5.43 4.92	489 900	631 1360	54 14200	1.73 1.58	0.38 0.29	1.37	45 47
40	76	1719	470	4020	209	26	345	3.13	0.36	4.66	7.40	1361	1058	60	2.84	0.29	1.04	47
41	45	1085	311	2380	154	30	590	3.48	0.19	5.20	7.40	1446	1038	64	2.04	0.53	1.12	53
42	94	1542	479	3320	234	44	8500	3.48	0.10	5.62	6.25	581	901	3910	6.60	0.33	1.01	80
43	171	2990	817	5720	191	12	4000	2.65	0.33	4.60	7.89	873	990	60	1.33	1.08	0.98	50
44	73	2010	578	4040	205	22	3220	3.21	0.23	3.03	6.00	423	679	41	1.55	0.74	1.11	48
45	159	3260	936	6110	215	13	14700	3.43	0.15	14	11	580	1178	12600	7.50	1.04	1.02	77
46	81	3290	912	6470	205	36	420	3.45	0.43	3.71	10	992	884	64	3.90	1.19	1.17	57
47	107	2099	496	3840	214		28600		0.29	8.40	8.95	589	748	197	3.24	0.61	1.08	80
48	54	432	163	1230	215	46	13100		0.22	9.50	4.26	4540	8680	4680	3.88	0.56	1.03	97
M	76	1719	479	3840	205	22	4260	3.24	0.23	5.20	7.28	873	990	64	2.84	0.74	1.08	53
لت		لكنني		1		<u> </u>									•			

Продолжение таблицы 1 Continuation of Table 1

	Continuation of															
N	Se <sup>77</sup>	Sr <sup>88</sup>	Mo <sup>95</sup>	Ag107	Cd111	In <sup>115</sup>	Sn118	Sb <sup>121</sup>	Te <sup>125</sup>	W <sup>182</sup>	Ba <sup>137</sup>	Au <sup>197</sup>	T1 <sup>205</sup>	Pb <sup>208</sup>	Bi <sup>209</sup>	$U^{238}$
								Пири	IT							
1	5.40	0.01	0.22	0.01	0.02	0.11	0.09	8.03	0.01	0.005	0.149	0.02	0.02	0.25	0.005	0.0002
2	19	0.02	0.25	0.01	0.02	0.06	0.15	14	0.01	0.005	0.017	0.01	0.03	0.13	0.002	0.0002
3	22	0.17	0.83	0.07	0.05	0.11	0.10	40	0.01	0.012	1.340	0.01	0.06	0.81	0.002	0.0002
4	19	0.03	0.84	0.02	0.04	0.10	0.10	42	0.01	0.022	0.092	0.01	0.09	0.18	0.016	0.0002
5	4.50	0.02	0.33	0.02	0.16	0.23	0.09	71	0.01	0.005	0.051	0.01	0.40	0.16	0.010	0.0004
6	5.50	0.02	0.33	0.01	0.10	0.23	0.10	67	0.01	0.005	0.180	0.01	0.40	0.61	0.013	0.0004
7	6.90	0.03	0.38	0.01	0.12	0.25	0.13	57	0.01	0.003	0.100	0.02	0.19	0.19	0.004	0.0002
8	99	0.01	0.36	0.01	0.06	0.23	0.13	43	0.21	0.001	0.112	0.00	0.13	0.19	0.019	0.0002
9	8.50	0.02	0.35	0.02	0.08	0.20	0.13	62	0.31	0.003	0.067	0.00	0.21	0.18	0.012	0.0034
10	44	0.03	0.57	0.07	0.06	0.25	0.13	42	0.01	0.003	0.061	0.01	0.13	0.13	0.000	0.0034
11	5.60	0.09	0.31	0.10	0.05	0.09	0.12	26	0.01	0.001	0.870	0.01	0.13	0.13	0.004	0.0022
12	6.20	0.02	0.28	0.10	0.03	0.05	0.12	47	0.01	0.001	0.013	0.20	0.13	0.15	0.004	0.0002
13	87	0.02	0.63	0.01	0.07	0.13	0.13	35	0.01	0.001	0.013	0.00	0.43	0.13	0.001	0.0002
14	11	0.02	0.03	0.00	0.04	0.03	0.14	38	0.01	0.014	0.220	0.01	0.12	0.03	0.001	0.0002
15	73	0.04	0.24	0.02	0.02	0.12	0.12	46	0.03	0.008	0.360	0.01	0.14	0.21	0.001	0.0002
16	17	0.03	0.77	0.07	0.02	0.08	0.13	47	0.01	0.013	0.003	0.01	0.10	0.40	0.001	0.0002
17	97	0.02	0.74	0.02	0.02	0.12	0.11	33	0.01	0.026	0.003	0.00	0.08	0.03	0.001	0.0002
18	5.90	0.02	0.03	0.02	0.00	0.14	0.11	36	0.01	0.003	0.013	0.01	0.08	0.04	0.000	0.0002
19	19	0.02	0.78	0.01	0.07	0.09	0.13	56	0.01	0.014	0.003	0.01	0.07	0.00	0.001	0.0002
20	70	0.02	0.40		0.01	0.18	0.13	35	0.19	0.001	0.003	0.00	0.10	0.10	0.005	0.0002
20	6.50	0.02	0.70	0.07	0.01	0.13	0.11	53	0.01	0.013	0.009	0.02	0.08	0.09	0.003	0.0002
22	65	0.02	0.24	0.01	0.14	0.13	0.11	44	0.01	0.004	0.130	0.01	0.38	0.20	0.002	0.0002
23	7.70	0.03	0.80	0.09	0.03	0.00	0.13	35	0.01	0.027	0.131	0.02	0.04	0.21	0.002	0.0002
1			1		1		1				1	1	1			
24 25	49 35	0.14	0.74 0.47	0.05	0.01 0.14	0.20 0.47	0.14 0.14	29 41	0.01 0.01	0.020 0.013	0.015 0.003	0.01 0.02	0.03	0.07	0.005	0.0002
26	22	$0.05 \\ 0.02$	0.47	0.17 0.12	0.14	0.47	0.14	39	0.01	0.013	0.003	0.02	0.17 0.11	0.12 0.34	1	0.0002
20	Se <sup>77</sup>	Sr <sup>88</sup>	Mo <sup>95</sup>	$Ag^{107}$	Cd <sup>111</sup>	In <sup>115</sup>	Sn <sup>118</sup>	Sb <sup>121</sup>	Te <sup>125</sup>	$W^{182}$	Ba <sup>137</sup>	Au <sup>197</sup>	Tl <sup>205</sup>	Pb <sup>208</sup>	0.047 Bi <sup>209</sup>	$0.0002$ $U^{238}$
27	44	0.03	0.75	0.15	0.02	0.11	0.16	46	0.01	0.017	0.018	0.02	0.12	0.06	0.010	0.0002
28	33	0.03	0.73	0.13	0.02	0.11	0.10	32	0.01	0.017	0.018	0.02	0.12	0.00	0.010	0.0002
29	15	0.03	0.02	0.17	0.01	0.43	0.12	51	0.01	0.012	0.071	0.03	0.10	0.29	0.007	0.0002
30	74	0.03	1.06	0.00	0.04	0.22	0.17	41	0.01	0.017	1.400	0.08	0.24	1.26	0.003	0.0002
31	8.20	0.79	0.45	0.14	0.01	0.30	0.17	52	0.01	0.027	0.780	0.03	0.03	0.69	0.000	0.0000
32	5.10	0.10	0.43	0.03	0.02	0.21	0.12	46	0.02	0.009	0.770	0.07	0.19	0.68	0.003	0.0002
33	66	0.36	0.32	0.07	0.04	0.21	0.13	40	0.01	0.010	0.770	0.03	0.05	0.61	0.002	0.0002
34	44	0.30	0.72	0.00	0.02	0.18	0.10	21	0.01	0.027	0.840	0.04	0.03	0.01	0.001	0.0002
35	55	0.04	0.51	0.04	0.02	0.13	0.14	52	0.01	0.037	2.020	0.01	0.01	1.45	0.008	0.0002
36	23	0.47	0.39	0.07	0.08	0.09	0.15	40	0.01	0.031		0.10	0.10	0.09		0.0040
37	55	0.03	0.80	0.02	0.02	0.09	0.15	41	0.01	0.013	0.031	0.01	0.04	0.09	0.008	0.0002
M	22	0.17	0.57	0.04	0.02	0.08	0.13	41	0.01	0.031	0.020	0.01	0.03	0.17	0.008	0.0002
IVI	22	0.03	0.57	0.04	0.03	0.13		<u>+1</u> [ирро		0.01	0.07	0.01	0.11	0.19	0.00	0.00
38	51	1.28	1.24	0.74	0.41	0.11		ирро 8.28	гин 0.02	0.040	0.25	0.09	0.12	1.29	0.0055	0.0002
39	53	2.42	1.24	0.74	0.41	0.11	0.40	10	0.02	0.040	0.23	0.09	0.12	1.29	0.0055	0.0002
40	102	1.23	2.04	0.62	0.13	0.19	0.60	7.62	0.02	0.003	0.91	0.08	0.30	0.80	0.0055	0.0002
41	66	0.63	1.78	0.57	0.23	0.13	0.60	15	0.02	0.003	1.05	0.06	0.14	3.10	0.0033	0.0002
41 42	85	3.01	2.17	0.63	0.40	0.11	0.46	18	0.02	0.037	1.03	0.17	0.11	6.50	0.0013	0.0002
42	134	2.93	2.17	0.74	0.01	0.27	0.80	12	0.02	0.018	0.16	0.72	0.17	0.54	0.011	0.0002
43	65	2.93 1.39	1.52	0.52	0.09	0.13	0.69	13	0.02	0.011	0.16	0.08	0.11	0.54	0.0055	0.0002
44	69	4.19	2.69		0.16	0.10	0.39	16	0.02	0.003	0.18	0.11	0.14	0.08	0.0055	0.0002
45	106	1.87	1.93	0.66 0.68	0.26	0.32	0.74	12	0.02	0.006	0.16	0.09	0.24	1.21	0.0033	0.0002
47	106	7.03	2.11	0.60	0.08	0.13	0.63	16	0.04	0.012	5.5	0.08	0.17	1.61	0.076	0.0002
48	66	3.46	1.56	0.00	0.03	0.10	0.66	12	0.02 $0.07$	0.003	22.1	1.10	0.13	5.90	0.034	0.0002
M 48	69	2.42	1.93	0.71	0.03	0.20	0.66	12	0.07	0.003	0.60	0.09	0.40	1.21	0.334	0.0002
			1.93			0.13	0.00	12	0.02	0.01	0.00	0.09	U.14	1.21	0.01	0.00

Примечание. Здесь и далее, М – медиана.

*Note*. Here and hereafter, M – median value.

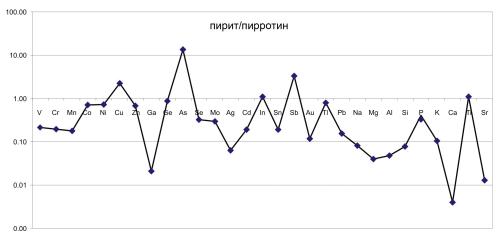


Рис. 5. Сравнительное содержание элементов-примесей в пирите и пирротине.

Fig. 5. Comparative content of trace elements of pyrite and pyrrhotite.

ханос или Сафьяновском месторождении (Масленников и др., 2017; Сафина и др., 2017). Можно лишь утверждать, что диа- и, возможно, катагенетические процессы, изменившие облик обломочного горизонта Дергамышского месторождения, были весьма интенсивны, поскольку большинство конкреций замещено, а обломки первичных руд крайне редки.

По аналогии с ранее исследованными конкрециями (Масленников и др., 2017) предполагается, что центральные пористые части конкреций образовались на стадии раннего диагенеза, а их внешние кристаллические пиритовые зоны — на стадии позднего диагенеза. Внешние зоны, вероятно, по границам отдельных кристаллов рассекаются трещинами, типичными для катагенетических процессов (Масленников, 2006), при этом они не проникают в пирротиновые агрегаты ядра (см. рис. 4г). На

основании этого факта можно предположить, что пирротин, замещающий диагенетические конкреции пирита, имеет постдиагенетическое (катагенетическое?) происхождение. Образование обильного пирротина, вероятно, связано с присутствием обломков ультрамафитов, обеспечивших восстановительные условия для его формирования. Обломки ультрамафитов также могли служить дополнительным источником Со и Ni, содержания которых в пирротине выше, чем в пирите.

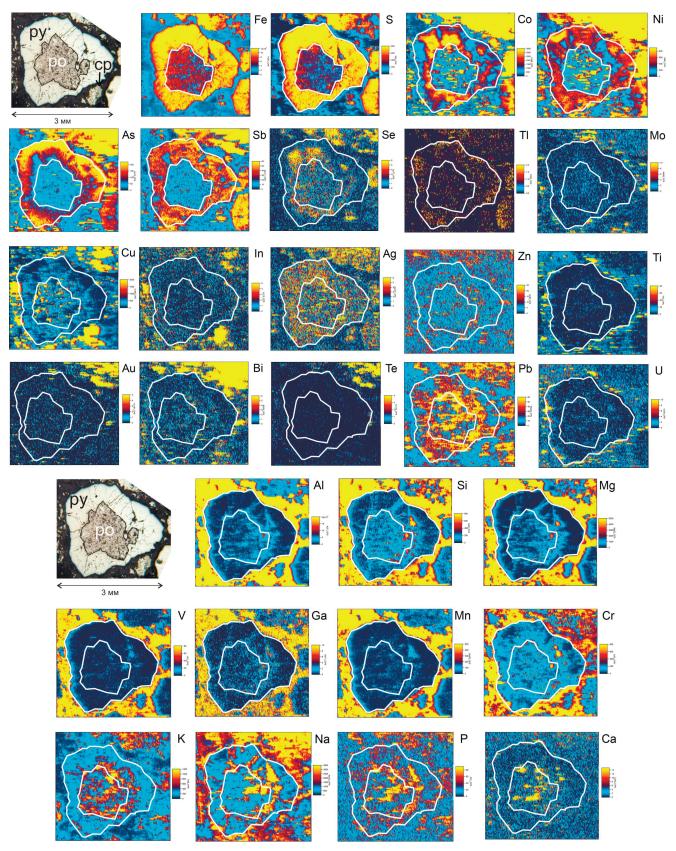
Распределение элементов-примесей, отраженное на микрогеохимических картах, подтверждается и результатами статистического анализа. Методом максимального корреляционного пути (Смирнов, 1981) для пирита каймы и пирротина из ядра конкреции были рассчитаны минералого-геохимические ассоциации (табл. 2).

Accoquaguu элементов-примесей в пирите и пирротине Associations of trace elements of pyrite and pyrrhotite

Таблица 2 Table 2

Пирит
$I (Si^{\underline{1.00}}Mg^{\underline{0.99}}Ga^{\underline{0.97}}Al)^{\underline{0.94}}(Sr^{\underline{0.96}}Na^{\underline{0.89}}Ca^{\underline{0.72}}Zn)^{\underline{0.70}}(Cu^{\underline{0.76}}Ag)^{\underline{0.57}}(Mn^{\underline{0.77}}Mo^{\underline{0.77}}W)^{\underline{0.51}}(Co^{\underline{0.84}}Se)$
II $(Ba^{0.93}Pb^{0.89}K^{0.70}Au)$
III Ti <sup>0.80</sup> Ge
IV Cr <sup>0.73</sup> V
$V (Tl_{0.62}^{0.62}Cd)_{0.53}^{0.59}(Sb_{0.59}^{0.59}As)$
$VI(U_{0.55}^{0.55}Te_{0.39}^{0.39}Ni)$
$VI(P^{0.46}In)$
Sn, Bi
Пирротин
$I(Al^{0.99}Mg^{0.99}Si^{0.91}Ga)^{0.78}(Na^{0.92}Mo^{0.77}Mn)$
$II \ (Bi^{\underline{0.98}}Ni^{\underline{0.96}}Co^{\underline{0.90}}Te^{\underline{0.79}}Ti)^{\underline{0.76}}K^{\underline{0.82}}Pb^{\underline{0.91}}Au^{\underline{0.97}}Ba^{\underline{0.82}}As)^{\underline{0.68}}(Sr^{\underline{0.95}}Ca)^{\underline{0.66}}(Sn^{\underline{0.83}}P)^{\underline{0.65}}(V^{\underline{0.84}}Cr^{\underline{0.83}}Cu^{\underline{0.73}}Tl)$
III $(In^{0.83}Zn^{0.62}Sb)$
IV (W <u>0.71</u> Cd)
Se, Ge, Ag,
The contract of the contract o

*Примечание.* Элементы выстроены по убыванию коэффициентов корреляции. Note. Elements are arranged in descending order of correlation coefficients.



Puc.~6. ЛА-ИСП-МС микрокарты распределения элементов-примесей в пирротин-пиритовой конкреции Дергамышского месторождения.

Fig. 6. LA ICP MS trace element patterns of pyrrhotite-pyrite nodule of the Dergamysh deposit.

Ассоциация I в пирите отражает включения Gасодержащих силикатов (Si, Mg, Al), Zn-содержащих карбонатов (Ca, Sr, Na), Ag-содержащего халькопирита (Cu, Ag), литогенно-гидрогенных Mn, Mo и W, а также Со и Se, изоморфно входящих в пирит (высокая связь последних элементов хорошо подчёркивается их сходным распределением во внешней зоне конкреции).

Ассоциация II (Ba, Pb, Au) указывает на возможное присутствие ультрамикроскопических зёрен золота, галенита и барита, хотя их связь с К пока не ясна. Ассоциации III и VII пока не находят должного объяснения, вероятно, указывая на связь Ge с Ті-содержащим минералом и In – Р-содержащим. Четвёртая ассоциация, присутствующая как в пирите, так и в пирротине, может быть связана с микроскопическими включениями хромита. В пятую ассоциацию попали токсичные элементы (Tl, Cd, Sb, As). Согласно данным о распределении As, Pb, Sb, Bi, Cu, Co, Ni, Zn, Au, Ag, Se и Те в гидротермальном пирите из различных объектов (Deditius et al., 2011), Sb и As чаще всего присутствуют в виде нановключений. Однако их равномерное зональное распределение на геохимической карте (см. рис. 6) более характерно для изоморфного вхождения в структуру минерала. Ассоциация VI объединяет «гидрогенные» U и Ni (Butler, Nesbitt, 1999; Maslennikov et al., 2009; Масленников и др., 2014) и Те, который, вероятно, может присутствовать в форме окислов теллура или самородного теллура (?). Находки последних минералов известны в трубах чёрных курильщиков месторождения Яман-Касы и их обломках на выклинке залежи (Масленникова, Масленников, 2007; Сафина, Масленников, 2009). Олово не входит ни в одну ассоциацию, вероятно, указывая на присутствие включений касситерита, который был обнаружен в трубах чёрных курильщиков Дергамышского месторождения (Maslennikov et al., 2017).

В пирротине самой сильной также является ассоциация «литогенных» элементов (I), отражающих тесное срастание пирротина с силикатами, в которую входят Ga, Мо и Мп. Ассоциация II объединяет разнородные элементы, отражая изоморфное вхождение Ni и Со в пирротин и вероятное присутствие включений пильзенита и Со-Ni минералов (Вi, Ni, Со и Те) в ассоциации с минералом Тi (?), ультрамикроскопических золота, галенита и барита в связи с К и Аs, карбонатов (Sr, Ca), хромита (Cr, V) и халькопирита (Cu, Tl), а также неясной связи между Sn и P. Ассоциация III характерна для

микровключений сфалерита (In, Zn, Sb). Ассоциация W и Cd (IV) не до конца понятна. Не образуют ассоциации Ge, Se и Ag, причем последние два элемента обладают отрицательной связью друг с другом (–0.64), указывая на их вхождение в разные минералы.

Как видно из табл. 2, поведение некоторых элементов-примесей при диагенезе и катагенезе серпентинит-сульфидных «гравелитов» отличается. Так, например, серебро в пиритовой кайме конкреции связано с Си и ассоциацией породообразующих элементов, указывая на его вхождение в халькопирит, включения которого находятся в нерудной матрице, окружающей конкрецию, тогда как в пирротине из ядра Ад обосабливается в конце корреляционного пути. Тесная ассоциация токсичных элементов в пирите (Tl, Cd, Sb и As) распадается в пирротине: Tl входит в состав халькопирита, As – с Au, Pb и As, Sb указывает на включения сульфосолей, а Cd становится связанным с «гидрогенным» W (Масленников и др., 2014). Ассоциация Cu с Ag в пирите и с T1 в пирротине указывает на существование диагенетического (с Ад) и катагенетического (c Tl) халькопирита, морфологическую разницу между которыми установить крайне трудно из-за обилия позднего халькопирита, который замещает катагенетический (?) пирротин. Ассоциация Zn в диагенетическом пирите с Na, Sr и Ca свидетельствует о его вхождении в карбонаты, тогда как в катагенетическом пирротине, вероятно, присутствуют ультрамикроскопические включения сфалерита c In и Sb.

#### Выводы

Таким образом, диагенетические сульфидные конкреции встречаются не только в чёрносланцевых и красноцветных сульфидных отложениях, но и в сульфидно-серпентинитовых. Обладая морфологическим сходством с конкрециями из чёрносланцевых и красноцветных сульфидных отложений, выраженном в их зональном строении с центральной пористой и внешней кристаллической зонами, они отличаются сильными постдиагенетическими изменениями. Эти изменения выражаются в их интенсивном замещении катагенетическим (?) пирротином, халькопиритом и кубанитом. На других колчеданных объектах в большей степени проявлены ранне- и позднедиагенетические процессы, реже – раннекатагенетические. Помимо этого главными новообразованными минералами в таких рудах являются пирит, халькопирит и сфалерит, а пирротин присутствует в качестве акцессорного минерала (месторождение Яман-Касы, Сафьяновское).

Микротопохимическая картина распределения элементов-примесей в изученной конкреции Дергамышского месторождения выявила зональносекториальное распределение Co, Ni, As, Sb, Se и Tl в кайме кристаллического пирита. Сходством с другими уральскими колчеданными месторождениями (Сафина и др., 2017, 2018), является присутствие Ga-содержащих силикатов. Минералого-геохимические ассоциации, установленные для пирита и пирротина, позволяют говорить о дифференциации некоторых элементов-примесей при литогенезе серпентинит-сульфидных «гравелитов» Дергамышского месторождения. Так, например, при диагенезе Zn был связан с карбонатами, а при катагенезе сложились условия для образования сфалерита. Связь Си с разными элементами в пирите и пирротине может свидетельствовать о, как минимум, двух генерациях халькопирита (диа- и катагенетическом). Установленные геохимические ассоциации также выявили возможное присутствие некоторых аутигенных редких минералов, неразличимых под микроскопом (золота, галенита, барита, касситерита).

Таким образом, дифференциация элементовпримесей в условиях сульфидного аутигенеза рудокластитов на Дергамышском кобальт-медноколчеданном месторождении приводила к формированию пиритовых и пирротин-пиритовых конкреций, обогащенных Со, Ni и As. Каждая стадия преобразования рудокластитов характеризуется своими минералогическими и геохимическими особенностями.

Авторы благодарят Н.Р. Аюпову за консультации. Минералого-геохимические исследования выполнены в рамках госбюджетной темы № AAAA-A16-116021010244-0. ЛА-ИСП-МС картирование пирротин-пиритовых конкреций поддержано проектом  $P\Phi\Phi U$  (№ 17-05-00854).

#### Литература

**Бучковский Э.С.** (1966 $\phi$ ) Отчёт о результатах поисково-ревизионных работ на силикатный и сульфидный никель, выполненный Байгускаровской геолого-поисковой и Байгускаровской геофизическими партиями в 1964—1966 гг. Уфа.

Зайков В.В. (2006) Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин: на примере колчеданоносных зон Урала и Сибири. М., Наука. Изд. второе, дополненное. 429 с.

**Зайков В.В., Мелекесцева И.Ю.** (2005) Кобальтмедноколчеданные месторождения в ультрамафитах аккреционной призмы Западно-Магнитогорской палеоостровной дуги. *Литосфера*, (3), 73–98.

Зайков В.В., Масленников В.В., Зайкова Е.В., Херрингтон Р. (2001) Рудно-формационный и рудно-фациальный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана. Миасс, ИМин УрО РАН, 315 с.

Зайков В. В., Мелекесцева И.Ю., Артемьев Д.А., Юминов А.М., Симонов В.А., Дунаев А.Ю. (2009) Геология и колчеданное оруденение южного фланга Главного Уральского разлома. Миасс, Геотур, 376 с.

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

**Масленникова С.П., Масленников В.В.** (2007) ульфидные 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, УрО РАН, 340 с.

Масленников В.В., Мелекесцева И.Ю., Масленникова А.В., Третьяков Г.А., Масленникова С.П., Аюпова Н.Р., Сафина Н.П., Филиппова К.А., Удачин В.Н., Целуйко А.С., Аминов П.Г. (2016) Дифференциация токсичных элементов в условиях литогенеза и техногенеза колчеданных месторождений. Екатеринбург, РИО УрО РАН, 368 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. Минералогия. 3(3), 48–70.

**Мелекесцева И.Ю.** (2007) Гетерогенные кобальтмедноколчеданные месторождения в ультрамафитах палеоостроводужных структур. М., Наука, 245 с.

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

Сафина Н.П., Масленников В.В., Артемьев Д.А., Архиреева Н.С. (2017) Микротопохимия и типохимизм пиритовой конкреции из углеродистых алевропелитов Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал). Минералогия, 3(4), 22–36.

Сафина Н.П., Аюпова Н.Р., Белогуб Е.В., Масленников В.В., Блинов И.А., Жуков И.Г., Артемьев Д.А. (2018) Первая находка Ga-содержащих минералов

в рудах колчеданных месторождений Урала. Доклады академии наук, **480**(4), 461–465.

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

**Butler I.B., Nesbitt R.W.** (1999) Trace element distribution in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: Insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth and Planetary Science Letters*, **167**, 335–345.

Deditius A.P., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Ewing R.C., Hough R., Walshe J. (2011) Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews*, **42**, 32–46.

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 volcanic-hosted massive sulfide deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS). *Economic Geology*, **104**, 1111–1141.

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R., Danyushevsky L., Herrington R.J., Ayupova N.R., ZaykovV.V., Lein A.Yu., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Tessalina S.G. (2017) Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers. *Ore Geology Reviews*, 85, 64–106.

Melekestseva I., Maslennikov V., Safina N., Nimis P., Maslennikova S., Beltenev V., Rozhdestvenska-ya I., Danyushevsky L., Large R., Artemyev D., Kotlyarov V., Toffolo L. (2018) Sulfide breccias from the Semenov-3 hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: authigenic mineral formation and trace element pattern. *Minerals.*, 8(8). 321.

Melekestseva I.Yu., Zaykov V.V., Nimis P., Tret'yakov G.A., Tessalina S.G. (2013) Cu–(Ni–Co–Au)-bearing massive sulfide deposits associated with mafic–ultramafic rocks of the Main Urals Fault, South Urals: Geological structures, ore textural and mineralogical features, comparison with modern analogs. *Ore Geology Reviews*, 52, 18–37.

Nimis P., Zaykov V.V., Omenetto P., Melekestseva I.Yu., Tesalina S.G., Orgeval J.-J. (2008) Peculiarities of some mafic–ultramafic- and ultramafic-hosted massive sulfide deposits from the Main Uralian Fault Zone, southern Urals. *Ore Geology Review*, **33**(1), 49–69.

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, 406–409.

#### References

**Buchkovsky E.S.** (1966). Unpublished report on results of searching-revision works on silicate and sulfide nickel conducted by Bayguskarovo Geological Searching and Bayguskarovo Geophysical Parties in 1964–1966, Ufa (in Russian).

**Butler I.B., Nesbitt R.W.** (1999) Trace element distribution in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: Insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth and Planetary Science Letters*, **167**, 335–345.

Deditius A.P., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Ewing R.C., Hough R., Walshe J. (2011) Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews*, **42**, 32–46.

**Maslennikov V.V.** (2006) [Lithogenesis and massive sulfide deposits formation]. Miass, IMin UB RAS, 348 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, 340 p. (in Russian).

Maslennikov V.V., Melekestseva I.Yu., Maslennikova A.V., Tret'yakov G.A., Maslennikova S.P., Ayupova N.R., Safina N.P., Filippova K.A., Udachin V.N., Tseluyko A.S., Aminov P.G. (2016) [Differentiation of toxic elements under lithogenesis and tchnogenesis of massive sulfide deposits]. Yekaterinburg, RIO UB RAS, 368 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., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2009). Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS). *Economic Geology*, **104**, 1111–1141.

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R., Danyushevsky L., Herrington R.J., Ayupova N.R., ZaykovV.V., Lein A.Yu., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Tessalina S.G. (2017) Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers. *Ore Geology Reviews*, 85, 64–106.

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.

Melekestseva I.Yu. (2007) [Heterogeneous cobalt-bearing massive sulfide deposits in ultramafic rocks from the paleoisland–arc structures]. Nauka, Moscow. 245 p. (in Russian).

Melekestseva I., Maslennikov V., Safina N., Nimis P., Maslennikova S., Beltenev V., Rozhdestvenskaya I., Danyushevsky L., Large R., Artemyev D., Kotlyarov V., Toffolo L. (2018) Sulfide breccias from the Semenov-3 hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: authigenic mineral formation and trace element pattern. *Minerals.*, 8(8). 321.

Melekestseva I.Yu., Zaykov V.V., Nimis P., Tret'yakov G.A., Tessalina S.G. (2013) Cu–(Ni–Co–Au)-bearing massive sulfide deposits associated with mafic–ultramafic rocks of the Main Urals Fault, South Urals: Geological structures, ore textural and mineralogical features, comparison with modern analogs. *Ore Geology Reviews*, 52, 18–37.

Nimis P., Zaykov V.V., Omenetto P., Melekestse va I.Yu., Tesalina S.G., Orgeval J.-J. (2008) Peculiarities of some mafic–ultramafic- and ultramafic-hosted massive sulfide deposits from the Main Uralian Fault Zone, southern Urals. *Ore Geology Review*, **33**(1), 49–69.

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

Safina N.P., Maslennikov V.V., Artemyev D.A., Arkhireeva N.S. (2017) [Microtopochemistry and geochemical features of a pyrite nodule of carbonaceous siltstones of the Saf'yanovka massive sulfide deposit (Central Urals)]. *Mineralogiya* [Mineralogy], **3**(4), 22–36 (in Russian).

Safina N. P., Ayupova N. R., Belogub E. V., Maslennikov V. V., Blinov I. A., Zhukov I. G., Artem'ev D. A. (2018) [First find of Ga-bearing minerals in ores of Ural massive sulfide deposits]. *Doklady Earth Sciences*, 418(2), 746–749.

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

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, 406–409.

**Zaykov V.V., Melekestseva I.Yu.** (2005) [Cobalt-bearing massive sulfide deposits in ultramafic rocks of the accretion prism of the West-Magnitogorsk paleoisland arc]. *Litosfera [Lithosphere]*, (5), 73–98 (in Russian).

**Zaykov V.V.** (2006) [Volcanism and sulfide mounds of paleooceanic margins: on example of massive sulfide bearing zones of the Urals and Siberia]. Moscow, Nauka. Second edition, 429 p. (in Russian).

Zaykov V.V., Maslennikov V.V., Zaykova E.V., Herrington R. (2001) [Ore-formational and ore-facial analysis of massive sulfide deposits of the Urals Paleoocean]. Miass, UB RAS, 315 p. (in Russian).

Zaykov V.V., Melekestseva I.Yu., Artemyev D.A., Yuminov A.M., Simonov V.A., Dunaev A.Yu. (2009). [Geology and massive sulfide mineralization of the southern flank of the Main Urals Fault]. Miass, Geotur, 376 p. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 15 сентября 2018 г.