

УДК 553.435(470.5)

**ПСЕВДОМОРФОЗЫ ГЕМАТИТА ПО РУДОКЛАСТАМ В ГОССАНИТАХ
МОЛОДЁЖНОГО МЕДНО-ЦИНКОВО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
(ЮЖНЫЙ УРАЛ)****Н.Р. Аюпова, В.В. Масленников***Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; aypova@mineralogy.ru***PSEUDOMORPHIC HEMATITE AFTER ORE CLASTS OF GOSSANITES
OF THE MOLODEZHNOE CU-ZN MASSIVE SULFIDE DEPOSIT (SOUTH URALS)****N.R. Ayupova, V.V. Maslennikov***Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, Chelyabinsk district, 456317 Russia; aypova@mineralogy.ru*

Рассмотрены структурные и минералогические особенности псевдоморфоз гематита по рудокластам в продуктах полного субмаринного окисления колчеданных руд – госсанитах, образующих седиментационные ареалы на флангах рудной залежи Молодежного медно-цинково-колчеданного месторождения Южный Урал. Субмаринное окисление сульфидных обломков, обогащенных Те, Вi, Pb, Hg и Ag, сопровождалось образованием псевдоморфоз гематита по рудокластам с сохранением их структурных признаков. Наиболее распространены тонкозернистые, почковидно-коллоидные, фрамбоидальные и кристаллически-зернистые (с зональностью роста) псевдоморфозы, соответствующие фрагментам гидротермальных корок, оболочек фауны, наружной оболочки и осевого канала труб палеокурильщиков и агрегатов кристаллов пирита с зональностью роста. Высвобождение элементов-примесей в процессе окисления рудокластов привело к отложению аутигенных теллуридов (теллуробисмутит, цумоит, гессит, волинскит, колорадоит), сульфотеллуридов (тетрадимит) и селенсодержащего галенита как в псевдоморфозах, так и в основной кварц-хлорит-гематитовой массе. Накопление теллуридов в госсанитах объясняется низкой мобильностью Те в окислительных средах гальмиролиза-диагенеза из-за его сродства с окси-гидроксидами железа.

Илл. 5. Табл. 1. Библ. 32.

Ключевые слова: псевдоморфозы, гематит, госсаниты, субмаринное окисление, колчеданные месторождения, Урал

The structural and mineralogical features of pseudomorphic hematite after ore clasts are considered for gossanites (products of complete submarine oxidation of massive sulfide ores), which form the sedimentary halos at the flanks of the Molodezhnoe Cu-Zn massive sulfide deposit, South Urals. Submarine oxidation of Te-, Bi-, Pb-, Hg- and Ag-rich sulfide clasts was accompanied by the formation of pseudomorphic hematite with relict structural features. The most common fine-grained, reniform-collomorphic, framboidal and crystalline-grained (with growth zoning) pseudomorphs correspond to the clasts of hydrothermal crusts, fauna shells, outer zone and axial channel of smoker chimneys and pyrite crystalline aggregates with growth zoning. During oxidation, the trace elements were removed and precipitated in form of authigenic tellurides (tellurobismutite, tsumoite, hessite, volynskite, coloradoite), sulphotellurides (tetradymite) and Se-bearing galena in both pseudomorphs and quartz-chlorite-hematite matrix. The formation of tellurides in gossanites is caused by low Te mobility under oxidizing conditions of halmyrolysis–diagenesis due to its greater affinity with iron hydroxides.

Figs. 5. Table 1. Ref. 32.

Key words: pseudomorphs, hematite, gossanites, submarine oxidation, massive sulfide deposits deposits, Urals

Введение

Псевдоморфозы образуются в результате замещения одного минерала или минерального агрегата другим с сохранением внешних форм исходного вещества (Геологический..., 1973). Процессы псевдоморфного замещения минералов наблюдаются непосредственно на месте реакции в условиях химического взаимодействия раствора с замещаемым минералом и свидетельствуют о том, что первоначально образовавшийся минерал перестал быть устойчивым в изменившейся физической и химической обстановке и заместился другим минералом, стабильным в новой обстановке. Преобразования осадков, сопровождающиеся псевдоморфным замещением минералов, рассматриваются как результат диагенетического метасоматоза (окисление–восстановление, гидратация–дегидратация, адсорбция и др.) с обогащением осадка новыми привнесенными компонентами и частичным или полным выносом первичных ионов или молекул (Diagenesis..., 1983). Примером образования псевдоморфоз при низкотемпературных преобразованиях осадков является псевдоморфное замещение пирита окси-гидрооксидами железа в зоне континентального гипергенеза сульфидных руд (Boyle, 1995; Scott et al., 2001; Belogub et al., 2003). Присутствие псевдоморфоз гематита по обломкам колчеданных руд считается индикаторным признаком для идентификации продуктов окисления руд в зоне субмаринного гипергенеза колчеданных месторождений (Constantinou, Govett, 1972; Herzig et al., 1991; Масленников, 1999; Аюпова, Масленников, 2005; Maslennikov et al., 2012). Аналогичное окисление сульфидных руд в результате взаимодействия с морской водой, в том числе и с образованием псевдоморфоз окси-гидроксидов железа по сульфидам, описано в сульфидных рудах гидротермальных полей, формирующихся на дне современных океанов (Hannington et al., 1991; Rona et al., 1993; Мозгова и др., 2010; Аюпова et al., 2018). Псевдоморфное замещение сульфидных обломков окси-гидроксидами железа, их трансформация в гематит и последующие процессы деструкции гематитовых псевдоморфоз с исчезновением первичного обломочного строения на различных стадиях литогенеза сульфидных отложений происходят с различной скоростью в зависимости от соотношений рудокластического и нерудного материала (Maslennikov et al., 2012).

В данной статье рассмотрены текстурно-структурные признаки и особенности минерального состава гематитовых псевдоморфоз по рудокластам в госсанитах – продуктах субмаринного окисления колчеданных руд, на примере наиболее представительной зоны субмаринного гипергенеза Молодежного медно-цинково-колчеданного месторождения на Южном Урале. Исследование гематитовых псевдоморфоз в ассоциации с неокисленными сульфидами позволяет установить природу и состав циркулировавших растворов и оценить устойчивость минеральных ассоциаций в зоне субмаринного гипергенеза. Находка многочисленных минералов теллура в гематитовых псевдоморфозах позволяет расширить область образования теллуридов в окислительных условиях диагенеза. Выявление псевдоморфного замещения сульфидных руд гематитом в окисдно-железистых отложениях колчеданосных полей является надежным критерием для оконтуривания колчеданных залежей.

Геологическая позиция объекта исследований

Молодежное медно-цинково-колчеданное месторождение расположено в Верхнеуральском колчеданосном районе в северной части Восточно-Магнитогорской палеоостровной дуги на Южном Урале (рис. 1а, б). Линзообразная рудная залежь залегает среди кислых вулканитов над участком базальтового поднятия нижней толщи карамышского комплекса живетского возраста (D_2gvr_1) (Медноколчеданные..., 1988). По результатам рудно-фациального картирования рудная залежь реконструирована как сильно разрушенный донный гидротермальный «сульфидный холм» (см. рис. 1в). В «ядре» сульфидного холма доминируют массивные серноколчеданные руды, на склонах – грубообломочные брекчии, состоящие из обломков колломорфного и массивного зернистого серного колчедана. В отдельных слоях сульфидных брекчий встречаются многочисленные фрагменты пирит-сфалерит-халькопиритовых труб «черных курильщиков» (Maslennikov et al., 2017). На флангах рудной залежи сульфидные брекчии сменяются сульфидными турбидитами, переслаивающимися с хлорит-гематитовыми продуктами субмаринного окисления колчеданных руд – госсанитами (Масленников, Зайков, 1991; Аюпова и др., 2017).

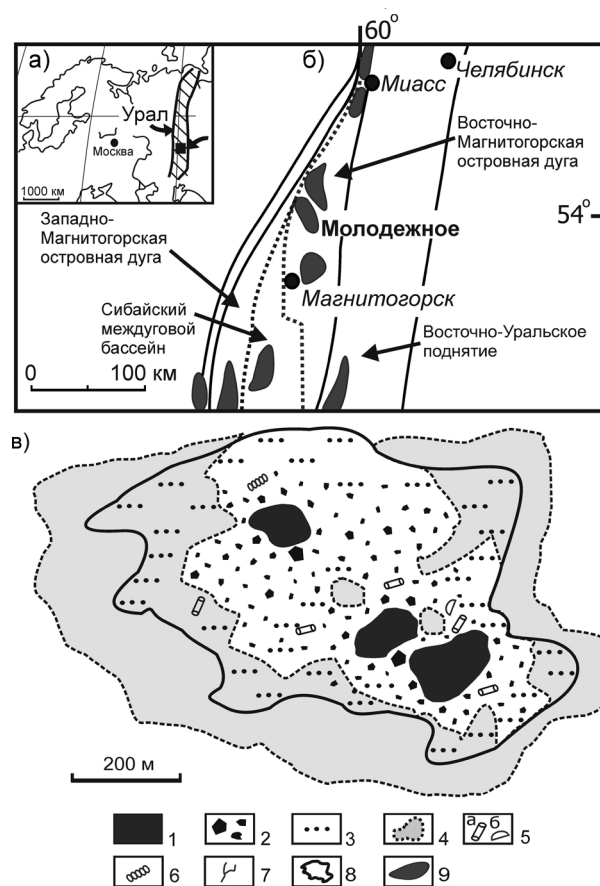
Ритмично чередующиеся сульфидные и госсанитовые слои в виде пластообразного тела мощно-

Рис. 1. Молодежное медно-цинково-колчеданное месторождение: позиция на схеме Урала (а), на схеме размещения колчеданосных районов в палеоостроводужных зонах Южного Урала (б) и рудно-фациальная реконструкция рудной залежи (в) (Maslennikov et al., 2012).

1 – реликты разрушенных сульфидных холмов – ядра массивных серноколчеданных руд; 2 – крупно- и мелкообломочные колчеданные руды; 3 – слоистые руды; 4 – гематитовые и хлорит-гематитовые продукты полного субмаринного окисления колчеданных руд; 5 – обломки труб черных курильщиков (а) и гидротермальных корок (б); 6 – места находок сульфидизированных трубок червей; 7 – сульфидные штокерки, 8 – контур рудной залежи; 9 – колчеданосные районы.

Fig. 1. Molodezhnoe Cu-Zn massive sulfide deposit: location in the Urals (a), position in paleoisland arc zones of the South Urals (б), and ore-facial interpretation of the orebody (в) (Maslennikov et al., 2012).

1 – relics of eroded sulfide mounds (cores of massive pyrite ores); 2 – coarse- and small-clastic massive sulfide ores; 3 – layered ores; 4 – hematite and chlorite-hematite products of complete submarine oxidation of massive sulfide ores; 5 – clasts of black smoker chimneys (a) and hydrothermal crusts (б); 6 – places of findings of sulfidized tube worms; 7 – sulfide stockwork; 8 – orebody contour; 9 – massive sulfide districts.



стью от первых сантиметров до 1–3 м протягиваются на большом расстоянии от сульфидного холма, образуя некондиционные руды (Аюпова, Масленников, 2005). Мощность сульфидных и госсанитовых слоев варьирует от первых миллиметров до первых десятков сантиметров. Как сульфидные, так и госсанитовые слои характеризуются градиционной, волнистой или ступенчатой слоистостью, признаками оплывания и оползания полукристаллизированных слоев и знаками нагрузки в подошве слоев (рис. 2а). Часто в госсанитовых слоях отмечается слоистая текстура в виде чередования полностью окисленных маломощных (до 3 см) слоев, разделенных тонким слоем (первые миллиметры) хлоритизированных гиалокластитов (см. рис. 2б). Иногда сульфидные и госсанитовые слои связаны постепенными переходами из-за разной степени окисления цементирующей мелкообломочной массы и более крупных обломков сульфидных слоев (см. рис. 2в).

Методы исследований

Полевые работы на месторождении, включающие составление схемы распространения госсани-

тов и отбор образцов для исследований проводились в 2014–2018 гг. Из образцов руд были изготовлены полированные пластины и аншлифы, которые изучены под микроскопом Olympus BX51 в Институте минералогии УрО РАН (ИМин УрО РАН, г. Миасс). Состав минералов исследован на СЭМ Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act (ИМин УрО РАН, аналитик И.А. Блинов). Количественный анализ проведен с использованием эталонов MINM-25-53 фирм «ASTIMEX Scientific Limited» (стандарт № 01-044) и «Microanalysis Consultants Ltd.» (стандарт № 1362). Содержание элементов-примесей в гематите определено методом ЛА-ИСП-МС на твердотельном лазерном микроанализаторе New Wave 213-nm с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 4500 в Центре по изучению генезиса рудных месторождений (CODES) Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия).

Результаты исследований

Сульфидные слои состоят из разнообразных по внутреннему строению халькопирит-пиритовых обломков размером до 1–3 см, сцементированных

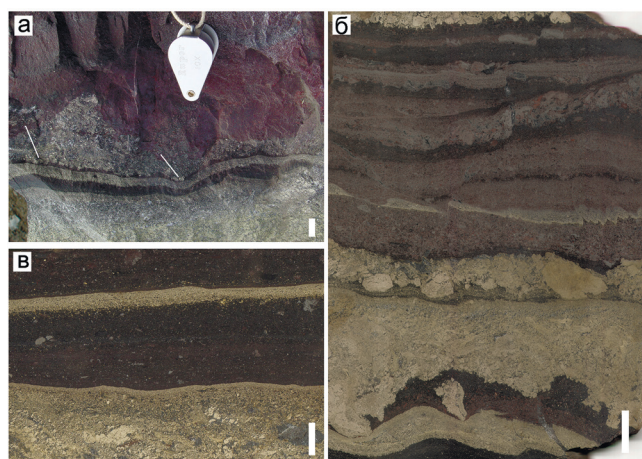


Рис. 2. Переслаивание сульфидных (желтое) и госсанитовых (красно-бурое) слоев на флангах рудной залежи Молодежного месторождения.

а – переслаивание градационно-слоистых сульфидных руд с госсанитами со знаками нагрузки в подошве сульфидных слоев; б – чередование госсанитовых слоев со знаками нагрузки, оседания, оползания и разрыва с тонкими слоями хлоритизированных гиалокластитов, в – крупные окисленные рудокласты в кварц-хлорит-гематитовой основной массе в госсанитовых слоях над барит-пиритовыми рудами. Фото а – обнажение, б, в – полированные образцы. Масштабная линейка – 1 см.

Fig. 2. Intercalation of sulfide (yellow) and gossanite (red-brown) layers at the flanks of the Molodezhnoe deposit.

а – intercalation of gradational-layered sulfide ores with gossanites exhibiting load casts in the foot of sulfide layers; б – intercalation of gossanite layers with load, sedimentation, sliding and breaking casts and thin layers of chloritized hyaloclastites; в – coarse oxidized ore clasts in quartz-chlorite-hematite matrix of gossanite layers above barite-pyrite ores. Photo a – outcrop, б, в – polished samples. Scale bar is 1 cm.

кварцевым материалом. Характерные особенности обломков – угловатые резко очерченные формы и срезание текстурного рисунка ограничениями. В обломках наиболее распространены тонкозернистые, кристаллически-зернистые зональные, колломорфно-почковидные и фрамбоидальные агрегаты пирита. В тонкозернистых агрегатах халькопирит выполняет интерстиции между зернами пирита. В центральных частях зерен пирита структурным травлением выявляется грубая зональность роста и незональная кайма позднего плотного пирита на периферии со сглаженными внешними очертаниями. Зональное строение пиритовых зерен также проявляется в виде мелкого зонального реликтового кристалла в центре зерен пирита. Изредка в обломках встречаются включения галенита и сфале-

рита. Колломорфный пирит встречается в виде обломков с ламинарными, почковидными и глобулярными микротекстурами. Фрамбоидальный пирит в обломках образует сегрегации, сцементированные тонкозернистым ангедральным пиритом или нерудным веществом. Сегрегации фрамбоидального пирита замещаются халькопиритом, редко – теннантитом. Встречаются фрамбоидальные формы пирита также в виде изолированной вкрапленности в кварцевой массе.

В частично окисленных сульфидных слоях окислению, в первую очередь, подвергается мелко-тонкообломочный сульфидный материал с образованием как тонкодисперсной гематит-кварцевой массы, так и сплошных масс из пластинчатых кристаллов гематита (рис. 3а). Гематит замещает тонкозернистый пирит, а также корродирует и обрастает более крупные пиритовые обломки (см. рис. 3б).

Госсанитовые слои представляют собой разнообломочную массу, состоящую из частично или полностью окисленных сульфидных обломков – псевдоморфоз гематита, хлоритизированных гиалокластов, обособлений халькопирита и барита в тонко-мелкообломочной кварц-хлорит-гематитовой массе. Псевдоморфозы гематита по рудокластам сглаженно-угловатые, с хорошо выраженными ограничениями, изолированы друг от друга в хлоритовой или в тонкодисперсной кварц-гематитовой массе, не образуют сплошной ткани (см. рис. 3в). Их распределение неравномерное, размер варьирует от первых микрометров до 5–7 мм. Наблюдается разрастание псевдоморфоз в результате слияния друг с другом, стирание четко выраженного контура и слияние с основной кварц-хлорит-гематитовой массой. Форма псевдоморфоз разнообразна и подчиняется форме пиритовых рудокластов сульфидных слоев. Процесс окисления рудокластов с образованием псевдоморфоз начинается с поверхности обломков и зависит от проницаемости отдельных участков (см. рис. 3г–е). Для рудокластов размером менее 100 мкм характерна гематитовая кайма различной мощности. Степень замещения и сохранность реликтовых сульфидов различна.

Полностью окисленные сульфидные обломки характеризуются тонкозернистой, почковидно-колломорфной, фрамбоидальной и кристаллическо-зернистой (с зональностью роста) структурами и наследуют внутреннее строение рудокластов сульфидных слоев (см. рис. 3ж–р). Некоторые псевдоморфозы проявляют зональность в связи с образованием наружной зоны, состоящей из тон-

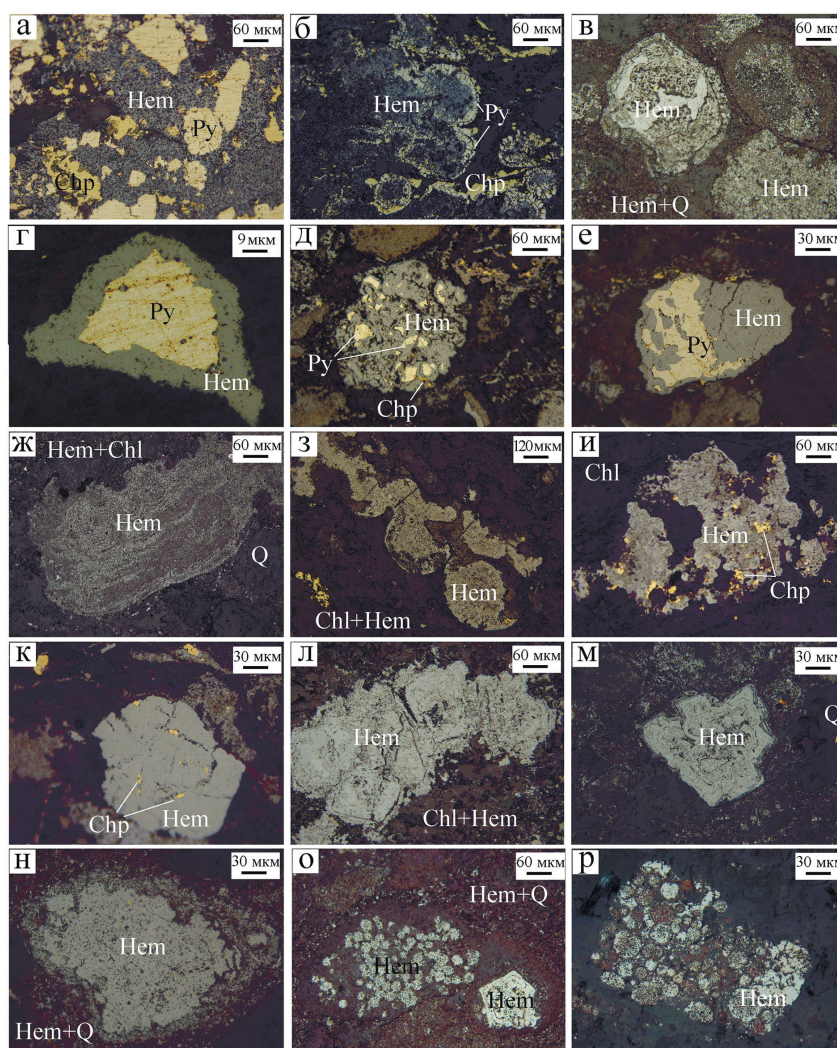


Рис. 3. Псевдоморфозы гематита по рудокластам.

а – гематитовый цемент в частично окисленных сульфидных слоях; б – замещение гематитом тонкозернистого пирита в колломорфных почках; в – псевдоморфозы гематита тонкозернистой структуры; г – гематитовая кайма вокруг пиритового обломка; д, е – частично окисленные рудокласты; ж, з – псевдоморфозы колломорфно-почковидной структуры; и – аутигенный халькопирит в псевдоморфозах тонкозернистой структуры; к – аутигенный халькопирит в трещинах синерезиса псевдоморфозы; л, м – псевдоморфозы кристаллически-зернистой структуры; н – наружная кварц-гематитовая зона псевдоморфозы; о – псевдоморфозы фрамбоидальной и зонально-кристаллической структур с наружной кварц-гематитовой каймой; р – псевдоморфоза фрамбоидальной структуры. Отраженный свет. Py – пирит, Chp – халькопирит, Hem – гематит, Q – кварц, Chl – хлорит.

Fig. 3. Pseudomorphic hematite after ore clasts.

а – hematite cement in partly oxidized sulfide layers; б – replacement of colloform-reniform fine-grained pyrite by hematite; в – fine-grained pseudomorphic hematite; г – hematite rim around pyrite clast; д, е – partly oxidized pyrite clasts; ж, з – colloform-reniform pseudomorphic hematite; и – authigenic chalcopyrite in fine-grained pseudomorphic hematite; к – authigenic chalcopyrite in syneresis cracks of pseudomorphic hematite; л, м – zonal crystalline-grained pseudomorphic hematite; н – outer quartz-hematite zone of pseudomorphic hematite; о – fframbooidal and crystalline pseudomorphic hematite with outer quartz-hematite zone; р – fframbooidal pseudomorphic hematite. Reflected light. Py – pyrite, Chp – chalcopyrite, Hem – hematite, Q – quartz, Chl – chlorite.

кодисперсных гематит-кварцевых агрегатов или Mg-Fe-хлорита, которая подчеркивает морфологию и размеры исходных рудокластов (см. рис. 3н, о). В центральной части многих псевдоморфоз отмечаются изометричные выделения гематита на

фоне его тонкозернистых агрегатов (см. рис. 3к, л). В псевдоморфозах обычно присутствует аутигенный халькопирит, приуроченный к межзерновому пространству, зонам роста и трещинам синерезиса (см. рис. 3г–е, и–к).

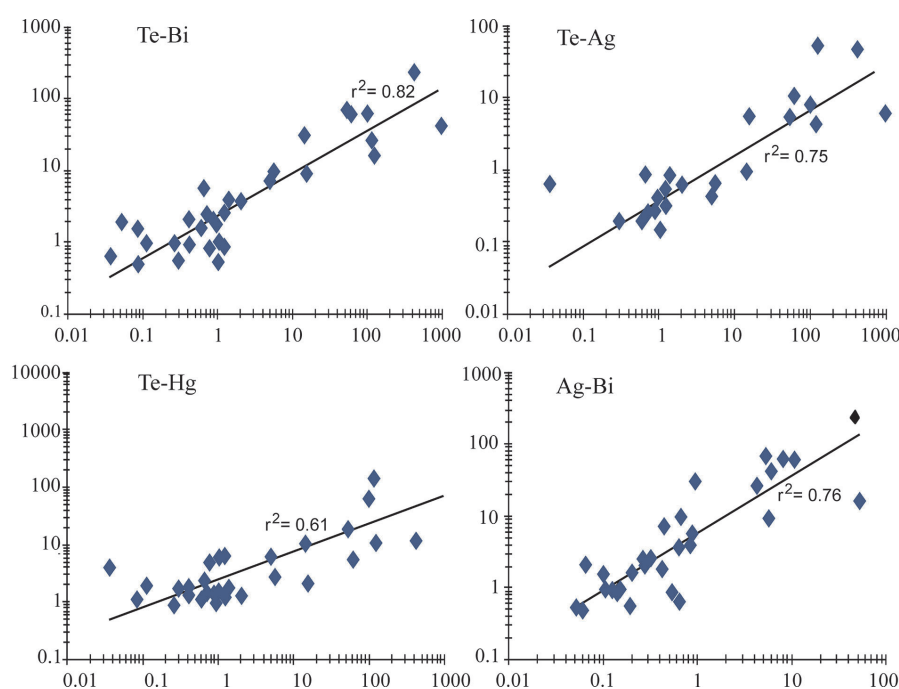


Рис. 4. Диаграммы зависимостей элементов-примесей в псевдоморфозах гематита по рудокластам с использованием результатов ЛА-ИСП-МС анализа.

Fig. 4. Log-log plots for selected trace elements in pseudomorphic hematite according to LA-ICP-MS analysis.

Для псевдоморфоз гематита характерна широкая вариация содержаний (г/т) Te (0.04–981), Bi (0.49–236), Ag (0.05–52.79), Pb (139–1415) и Se (0.73–65.43), коррелирующих между собой с высокими значениями коэффициента r^2 : 0.82 (Te–Bi), 0.75 (Te–Ag), 0.61 (Te–Hg), 0.76 (Ag–Bi) (рис. 4). На спектрах ЛА-ИСП-МС анализов отмечаются совместные пики интенсивностей указанных элементов, свидетельствующих также о присутствии их в виде собственных минералов. Следует также отметить обогащение псевдоморфоз гематита элементами гидрогенной группы: V 536–2489 г/т, Mo 4.51–52.91 г/т и U 0.18–24 г/т.

Электронно-микроскопические исследования показали присутствие в псевдоморфозах многочисленных включений Se-содержащего галенита и теллуридов, представленных теллуrowисмутитом, тетрадимитом, колорадитом, волинскитом, цумитом и гесситом, размер которых достигает 10–15 мкм (рис. 5а–в, табл.). Эти же минералы в тесном срастании друг с другом обнаружены в галените, который концентрируется в виде сегрегаций размером до 100 мкм в основной кварц-хлорит-гематитовой массе (см. рис. 5г–е). Здесь также отмечаются обособления халькопирита, кристаллы барита, рутила и апатита.

Обсуждение результатов

Окисление сульфидного материала на морском дне – последовательный процесс, начинающийся с разложения мелко-тонкообломочного материала, который в дальнейшем образует цементирующую кварц-гематитовую массу. В зависимости от меняющегося состояния флюидов или окислительной способности замещаемых минералов, наблюдаются различные соотношения сульфидно-железооксидных ассоциаций. На примере кипрских колчеданных месторождений показано, что проникновение новых порций морской воды усиливает окислительные условия и превращение пирита в окси-гидроксиды железа даже при низкой концентрации (0.1 мл на 1 литр) кислорода в морской воде (Constantinou, 1975). Такие же изменения в сульфидных рудах описаны на гидротермальных полях современных океанов: Восточно-Тихоокеанского поднятия, полей Логачев и Рейнбоу, Ашадзе-2 (Мозгова и др., 2010; Аюпова et al., 2018). Это согласуется с теоретическими термодинамическими расчетами, согласно которым превращения сульфидов в окси-гидроксиды железа происходят в узком интервале pH и Eh значений (Garrels, Christ, 1965). Высокие содержания гидрогенных компонентов (U, V, Mo) в псевдоморфозах также свидетельствуют об участии морской воды в окислении

Таблица

Химический состав аксессуарных минералов псевдоморфоз, (мас. %)

Table

Chemical composition of accessory minerals in pseudomorphic hematite

N	Pb	Bi	Hg	Ag	Fe	Te	Se	S	Сумма	Кристаллохимические формулы
Галенит										
1	83.82	—	—	—	0.87	—	2.04	12.50	99.22	$Pb_{0.96}Fe_{0.04}(S_{0.94}Se_{0.06})$
2	82.58	—	—	—	1.60	—	2.61	12.38	99.17	$Pb_{0.93}Fe_{0.07}(S_{0.92}Se_{0.08})$
3	84.87	—	—	—	0.84	—	1.97	12.72	100.39	$Pb_{0.96}Fe_{0.04}(S_{0.94}Se_{0.06})$
Теллуrowисмутит										
4	—	52.36	—	—	—	47.51	—	—	99.87	$Bi_{2.01}Te_{3.00}$
5	—	52.00	—	—	—	47.9	—	—	100.00	$Bi_{1.99}Te_{3.00}$
Тетрадимит										
6	—	59.05	—	0.67	—	36.39	—	3.90	100.02	$Bi_{1.98}Te_{2.00}Ag_{0.054}S_{0.85}$
Колорадоит										
7	—	—	61.56	—	—	38.44	—	—	100.00	$Hg_{1.018}Te_{1.00}$
8	—	—	60.88	—	—	38.31	—	—	99.19	$Hg_{1.019}Te_{1.00}$
Волинскит										
9	—	40.91	—	15.03	—	44.06	—	—	100.00	$Ag_{0.80}Bi_{1.13}Te_{2.00}$
11	—	35.89	—	18.07	1.12	44.97	—	—	100.05	$Ag_{0.97}Bi_{0.95}Te_{2.00}$
Гессит										
12	—	—	—	62.55	—	38.02	—	—	100.58	$Ag_{1.93}Te_{1.00}$
13	—	—	—	62.55	—	37.89	—	—	100.44	$Ag_{1.94}Te_{1.00}$
Цумоит										
6	—	61.97	—	—	—	38.84	—	—	100.80	$Bi_{2.93}Te_{3.00}$

Примечание. Прочерк – не обнаружено.

Note. Dash – not found.

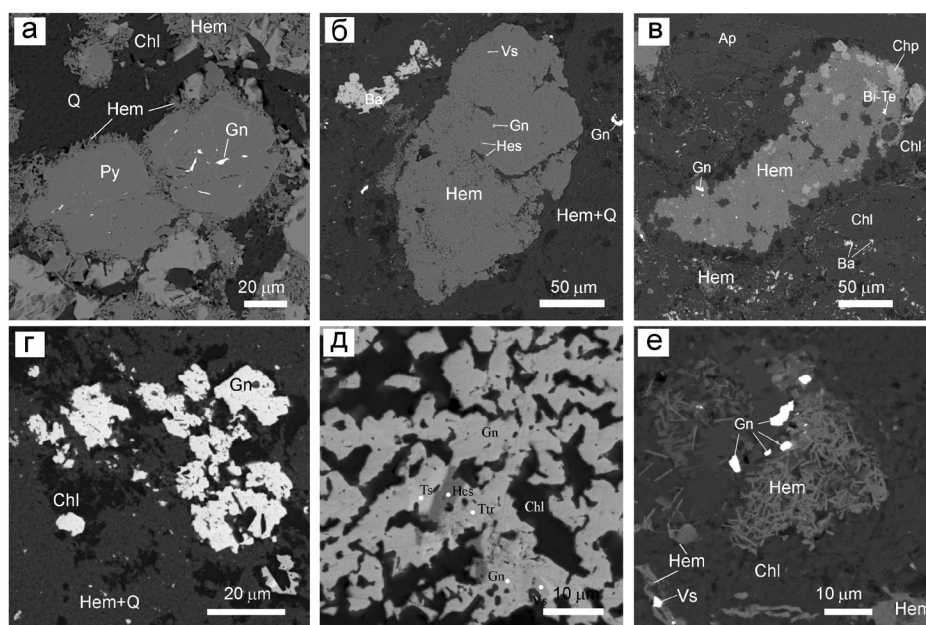


Рис. 5. Аксессуарные минералы в госсанитах.

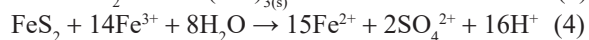
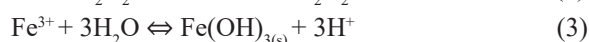
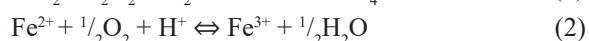
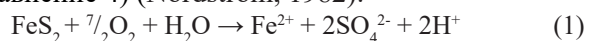
а – в обломках пирита с гематитовой каймой; б–г – в псевдоморфозах гематита; д, е – в основной хлорит-гематитовой массе. Gn – Se-содержащий галенит, Hes – гессит, Vs – волинскит, Bi-Te – теллуrowисмутит, Ttr – тетрадимит, Ts – цумоит, Hem – гематит, Py – пирит, Ba – барит, Chp – халькопирит, Ap – апатит, Chl – хлорит, Q – кварц.

Fig. 5. Accessory minerals of gossanites.

а – in pyrite clasts with hematite outer zone; б–г – in pseudomorphic hematite, д–е – in chlorite-hematite matrix. Gn – Se-bearing galena, Hes – hessite, Vs – volynskite, Bi-Te – tellurobismuthite, Ttr – tetradymite, Ts – tsumoite, Hem – hematite, Py – pyrite, Ba – barite, Chp – chalcopyrite, Ap – apatite, Chl – chlorite, Q – quartz.

сульфидных обломков (Mills et al., 1994; Butler, Nesbitt, 1999).

Минералогические наблюдения показывают, что в процессе окисления сульфидных обломков сначала образуются тонкодисперсные гидроксиды железа, которые в дальнейших процессах диагенеза были трансформированы в гематит. Экспериментально доказано, что окисление пирита в абиотических системах происходит в виде последовательных реакций: окисление серы (уравнение 1), окисление двухвалентного железа (уравнение 2), гидролиз и осаждение комплексов и минералов трехвалентного железа (уравнение 3). Полученный Fe^{3+} (уравнение 2), являясь более сильным окислителем, чем кислород, может привести к окислению пирита даже в среде, свободной от кислорода, кроме того, Fe^{3+} в виде растворенного иона может легко перемещаться просачиванием или потоками воды (уравнение 4) (Nordstrom, 1982):



Известно, что $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является метастабильной фазой и легко превращается в гематит путем дегидратации при дальнейших процессах преобразования осадка (Fischer, Schwertmann, 1975; Schwertmann, Murad, 1983; Maynard, 1983).

Сохранение структур первичных минералов является признаком процессов псевдоморфного замещения минералов в диагенетических процессах (Diagenesis..., 1983). Для псевдоморфоз гематита характерны структуры первоначальных минеральных агрегатов сульфидных слоев. Псевдоморфозы колломорфно-почковидного строения могли формироваться по фрагментам гидротермальных корок, оболочек фауны или труб курильщиков, содержащихся в сульфидных слоях. Подобные особенности колломорфно-почковидной структуры также могут образоваться в условиях диагенеза сульфидных отложений (Масленников, 1999). Для колломорфного пирита Молодежного месторождения, образующего оболочки труб палеокурильщиков, установлены высокие содержания Au (6–143 г/т), Ag (611–2697 г/т) и значительные вариации содержаний Pb (2032–33095 г/т), Se (83–721 г/т), Te (236–3849 г/т) и Bi (41–97 г/т) (Масленников и др., 2014). Псевдоморфозы, состоящие из агрегатов зональных кристаллов гематита, напоминают пирит с осцилляторной зональностью роста, выросших при раскристаллизации тонко-

дисперсных масс дисульфидов железа при диагенетических процессах (Ярош, 1973). В зональных кристаллах пирита из обломочных руд выявлены повышенные содержания Te 106–1474 г/т (Масленников и др., 2014). Псевдоморфозы гематита, состоящие из фрамбоидов, можно рассматривать как окисленные фрагменты фрамбоидального пирита, который часто встречается в осевых каналах труб палеокурильщиков и содержит аномальные количества (средние значения) Pb 1.2 мас. %, Te 0.7–1.7 мас. %, Au 145–543 г/т, Ag 0.3–1.2 мас. % и Bi 55 г/т (Масленников и др., 2014). Широко распространенный в госсанитах аутигенный халькопирит характеризуется высокими содержаниями (среднее, г/т): Pb 348, Ag 7270, Te 3646, Se 1352 и Bi 108 (Аюпова et al., 2015).

Таким образом, псевдоморфное замещение рудокластов, обогащенных элементами-примесями, окси-гидроксидами железа в зоне субмаринного окисления привело к отложению аутигенных теллуридов Bi, Pb, Ag и Hg: теллуrowисмутита (Bi_2Te_3), цумоита (Bi_2Te_2), раклиджита (PbBi_2Te_4), волинскита (AgBiTe_3), колорадоита (HgTe), сульфотеллуридов (тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$) и селенсодержащего галенита как в псевдоморфозах, так и в основной гематитовой массе. Обнаружение теллуридов в псевдоморфозах гематита свидетельствует о возможности их образовании не только в высокотемпературных гидротермальных (Maslennikov et al., 2017) или метаморфических (Vikentyev et al., 2017) процессах, но и при низкотемпературных условиях гальмиролиза–диагенеза. Присутствие теллуридов в госсанитах объясняется низкой мобильностью Te в окислительных средах из-за высокого сродства его с оксидами и гидроксидами железа (Harada, Takahashi, 2009).

Заключение

Формирование госсанитов начинается с размещения мелко-тонкообломочного материала во время гальмиролиза и образования цементирующей массы за счет аутигенно осажденного оксигидроксидного железистого вещества. Образование цементирующей массы сопровождается растворением, коррозией, выщелачиванием и замещением компонентов первичных гиалокластитово-сульфидных осадков. В этих же условиях в неконсолидированных осадках, насыщенных поровыми флюидами, происходило поверхностное окисление более крупных рудокластов. Диагенетические пре-

вращения начались с кристаллизации связующей массы и привели к псевдоморфному замещению рудокластов окси-гидроксидами железа с сохранением их исходных структур без заметного обмена первичных компонентов с поровыми растворами. Когда происходило обезвоживание и соответствующее уменьшение объема центральных частей, о чем свидетельствуют трещины синерезиса, вероятно, псевдоморфозы уже имели твердую корку. Источником Pb, Te, Bi, Ag и Hg для псевдоморфоз является исходный сульфидный материал. Отложение аутигенных теллуридов, сульфотеллуридов и Se-содержащего галенита, нетипичных для низкотемпературных условий, вызвано стремлением высвобожденного вещества к новому более устойчивому равновесному состоянию в закрытой системе. Образование аутигенных или «метасоматических» кварц-гематитовых или хлоритовых каемок за счет тонкой связующей массы вокруг псевдоморфоз или исчезновение признаков обломочности в связи с отсутствием четких границ с основной массой предполагают диагенетическую дифференциацию вещества при дальнейших процессах литогенеза.

Таким образом, изучение особенностей минерального состава госсанитов позволяет выявить важные закономерности субмаринного окисления колчеданных руд и исследовать процессы окисления сульфидов и образования собственных минеральных форм элементов (в частности, теллура) при гальмиролизе-диагенезе сульфидно-гидроксидных осадков. В связи с бурным развитием «зеленой энергетики», где теллур используется при изготовлении солнечных панелей, теллуриды могут рассматриваться как потенциальный источник сырья, что требует дальнейших исследований образования минералов в осадочных процессах, в том числе в окисдно-железистых отложениях рудных месторождений различного генезиса.

Работа выполнена по бюджетной программе Института минералогии № АААА-А16-116021010244-01.

Литература

- Аюпова Н.Р., Масленников В.В. (2005) Гальмиролититы Узельгинского колчеданового поля (Южный Урал). Екатеринбург, УрО РАН, 199 с.
- Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Котляров В.А., Масленникова С.П., Данюшевский Л.В., Ларж Р. (2017) Минералы селена и индия в зоне субмаринного гипергенеза колчеданной залежи Молодежного медно-

цинково-колчеданного месторождения, Южный Урал. *Доклады академии наук*, **473**(2), 190–194.

Геологический словарь (1973). Москва, Недра. Т. 2. 456 с.

Масленников В.В. (1999) Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчедановых палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс, Геотур, 348 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., Зайков В.В. (1991) О разрушении и окислении сульфидных холмов на дне Уральского палеоокеана. *Доклады академии наук СССР*, **319**, 1434–1437.

Медноколчеданные месторождения Урала: Геологическое строение (1988). Свердловск, УрО РАН, 241 с.

Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Степанова Т.В., Черкашев Г.А., Успенская Т.Ю. (2010) Сульфидно-окисидные ассоциации минералов как показатель режима серы и кислорода в современных подводных колчеданах. *Новые данные о минералах*. М., 43, 91–100.

Ярош П.Я. (1973) Диагенез и метаморфизм колчеданных руд на Урале. М., Наука, 240 с.

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Blinov I.A., Danyushevsky L.V., Large, R.R. (2015). Rare mineral and trace element assemblages in submarine supergene zone at the Devonian Molodezhnoye VMS deposit, the Urals, Russia. *Proceedings of the 13th Biennial SGA Meeting. Mineral resources in a sustainable world. Nancy*. 5. 2051–2054.

Ayupova N.R., Melekstseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Blinov I.A., Beltenev V.E. (2018) Uranium accumulation in modern and ancient Fe-oxide sediments: examples of the Ashadze-2 hydrothermal sulfide field (Mid-Atlantic Ridge) and Yubileyne massive sulfide deposit (South Urals, Russia). *Sedimentary Geology*, **367**, 164–174.

Belogub E.V., Novoselov C.A., Spiro B., Yakovleva B.A. (2003) Mineralogical and S isotopic features of the supergene profile of the Zapadno-Ozernoe massive sulphide and Au-bearing gossan deposit, South Urals. *Mineralogical Magazine*, **67**(2), 339–354.

Butler I.B., Nesbitt R.V. (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.

Boyle D.R. (1995) Geochemistry and genesis of the Murray Brook precious metal gossan deposit, Bathurst Mining Camp, New Brunswick. *Exploration and Mining Geology*, **4**(4), 341–363.

Constantinou G.I. (1975) Idaite from the Skoriotissa massive sulfide orebody, Cyprus: its composition and conditions of formation. *American Mineralogist*, **60**, 1013–1018.

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

Diagenesis in sediments and in sedimentary rocks (1983). New York, Elsevier, 571 p.

Fischer W.R., Schwertmann U. (1975) The formation of hematite from amorphous iron(III)hydroxide. *Clays Clay Minerals*, 23, 33–37.

Garrels R.M., Christ Ch.L. (1965) Solutions, Minerals and Equilibria. New York, Harper and Row, 450 p.

Hannington M.D., Herzig P.M., Gregoire D.C., Thompson G., Rona P.A. (1991) The mineralogy and geochemistry of submarine gossans: Part I. Fe-oxide assemblages from the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. In: *Geological association of Canada, Mineralogical Association of Canada*.

Harada T., Takahashi Y. (2009) Origin of the difference in the distribution behaviour of tellurium and selenium in a soil-water system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1281–1294.

Herzig P.M., Hannington M.D., Scott S.D., Maliotis G., Rona P.A., Thompson G. (1991) Gold-rich sea-floor gossans in the Troodos ophiolite and on the Mid-Atlantic Ridge. *Economic Geology*, 86, 1747–1755.

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

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevskiy L.V., Herrington R.J., Ayupova N.R., Zaykov V.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, gray and clear smokers. *Ore Geology Reviews*, 85, 64–106.

Maynard J.B. (1983). Geochemistry of sedimentary ore deposits. New York–Heidelberg–Berlin, Springer, 305 p.

Mills R.A., Thomson J., Elderfield H., Hinton R.W., Hyslop E. (1994) Uranium enrichment in metalliferous sediments from the Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 124(1), 35–47.

Nordstrom D.K. (1982) Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: *Acid sulfate weathering: Soil Science Society of America. Special Publications*, 10, 37–56.

Rona P.A., Hannington M.D., Raman C.V., Thompson G., Tivey M.K., Humphris S.E., Lalou C., Petersen S. (1993) Active and relict seafloor hydrothermal mineralisation at the TAG hydrothermal field, Mid Atlantic Ridge. *Economic Geology*, 88, 1989–2017.

Schwertmann U., Murad E. (1983) Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays Clay Minerals*, 31, 277–284.

Scott K.M., Ashley P.M., Lawie D.C. (2001) The geochemistry, mineralogy and maturity of gossans derived

from volcanogenic Zn-Pb-Cu deposits of the eastern Lachlan Fold Belt, NSW, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 72, 169–191.

Vikentyev I.V., Belobug E.V., Novoselov K.A., Moloshag V.P. (2017) Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. *Ore Geology Reviews*, 85, 30–63.

References

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

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Blinov I.A., Danyushevsky L.V., Large, R.R. (2015). Rare mineral and trace element assemblages in submarine supergene zone at the Devonian Molodezhnoye VMS deposit, the Urals, Russia. *Proceedings of the 13th Biennial SGA Meeting. Mineral resources in a sustainable world. Nancy*, 5, 2051–2054.

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Kotlyarov V.A., Maslennikova S.P., Danyushevsky L.V., Large R. (2017) Se and In minerals in the submarine oxidation zone of massive sulfide orebody of the Molodezhnoye copper-zinc massive sulfide deposit, Southern Urals. *Doklady Earth Sciences*, 473, 318–322.

Ayupova N.R., Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Blinov I.A., Beltenev V.E. (2018) Uranium accumulation in modern and ancient Fe-oxide sediments: examples of the Ashadze-2 hydrothermal sulfide field (Mid-Atlantic Ridge) and Yubileynoe massive sulfide deposit (South Urals, Russia). *Sedimentary Geology*, 367, 164–174.

Belogub E.V., Novoselov C.A., Spiro B., Yakovleva B.A. (2003) Mineralogical and S isotopic features of the supergene profile of the Zapadno-Ozernoe massive sulphide and Au-bearing gossan deposit, South Urals. *Mineralogical Magazine*, 67(2), 339–354.

Butler I.B., Nesbitt R.V. (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.

Boyle D.R. (1995) Geochemistry and genesis of the Murray Brook precious metal gossan deposit, Bathurst Mining Camp, New Brunswick. *Exploration and Mining Geology*, 4(4), 341–363.

Constantinou G.I. (1975) Idaite from the Skoriotissa massive sulfide orebody, Cyprus: its composition and conditions of formation. *American Mineralogist*, 60, 1013–1018.

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

Diagenesis in sediments and in sedimentary rocks (1983). New York, Elsevier, 571 p.

- Fischer W.R., Schwertmann U.** (1975) The formation of hematite from amorphous iron(III)hydroxide. *Clays Clay Minerals*, 23, 33–37.
- Garrels R.M., Christ Ch.L.** (1965) Solutions, Minerals and Equilibria. New York, Harper and Row, 450 p.
- Geological Dictionary** (1973), Moscow, Nedra, 2. 456 p. (in Russian).
- Hannington M.D., Herzig P.M., Gregoire D.C., Thompson G., Rona P.A.** (1991) The mineralogy and geochemistry of submarine gossans: Part I. Fe-oxide assemblages from the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. In: *Geological association of Canada, Mineralogical Association of Canada*.
- Harada T., Takahashi Y.** (2009) Origin of the difference in the distribution behaviour of tellurium and selenium in a soil-water system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1281–1294.
- Herzig P.M., Hannington M.D., Scott S.D., Maliotis G., Rona P.A., Thompson G.** (1991) Gold-rich sea-floor gossans in the Troodos ophiolite and on the Mid-Atlantic Ridge. *Economic Geology*, 86, 1747–1755.
- Maslennikov V.V.** (1999) [Sedimentogenesis, halmyrolysis and ecology of the massive sulfide paleohydrothermal fields (on example of the South Urals)]. Miass, Geotur, 348 p. (in Russian).
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R.** (2012) Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geology Reviews*, 47, 5–41.
- 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, UB RAS, 340 p. (in Russian).
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevskiy L.V., Herrington R.J., Ayupova N.R., Zaykov V.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, gray and clear smokers. *Ore Geology Reviews*, 85, 64–106.
- Maslennikov V.V., Zaykov V.V.** (1991) Erosion and seafloor oxidation of massive sulfide mounds of the Urals Paleoocean. *Doklady akademii nauk SSSR [Doklady USSR Academy of Sciences]*, 319, 1434–1437.
- Massive sulfide deposits: Geological structure** (1988). Sverdlovsk, UB RAS, 241 p. (in Russian).
- Maynard J.B.** (1983) Geochemistry of sedimentary ore deposits. New York–Heidelberg–Berlin, Springer, 305 p.
- Mills R.A., Thomson J., Elderfield H., Hinton R.W., Hyslop E.** (1994) Uranium enrichment in metalliferous sediments from the Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 124(1), 35–47.
- Mozgova N.N., Borodaev Yu.S., Stepanova T.V., Cherkashev G.A., Uspenskaya T.Yu.** (2010) [Sulfide-oxide mineral assemblages as an indicator of sulfur and oxygen regime of modern massive sulfides]. *Novye dannye o mineralakh [New data on minerals]*. Moscow, 43, 91–100 (in Russian).
- Nordstrom D.K.** (1982) Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: *Acid sulfate weathering: Soil Science Society of America. Special Publications*, 10, 37–56.
- Rona P.A., Hannington M.D., Raman C.V., Thompson G., Tivey M.K., Humphris S.E., Lalou C., Petersen S.** (1993) Active and relict seafloor hydrothermal mineralisation at the TAG hydrothermal field, Mid Atlantic Ridge. *Economic Geology*, 88, 1989–2017.
- Schwertmann U., Murad E.** (1983) Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays Clay Minerals*, 31, 277–284.
- Scott K.M., Ashley P.M., Lawie D.C.** (2001) The geochemistry, mineralogy and maturity of gossans derived from volcanogenic Zn-Pb-Cu deposits of the eastern Lachlan Fold Belt, NSW, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 72, 169–191.
- Vikentyev I.V., Belogub E.V., Novoselov K.A., Moloshag V.P.** (2017) Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. *Ore Geology Reviews*, 85, 30–63.
- Yarosh P.Yu.** (1973) [Diagenesis and metamorphism of massive sulfide ores of the Urals]. Moscow, Nauka, 239 p. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 10 декабря 2018 г.