

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ПИРИТАХ САТКИНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

© 2013 г. М. Т. Крупенин, С. В. Мичурин*, Н. В. Чердиченко, Н. Н. Адамович

В Саткинском рудном поле пирит является достаточно широко распространенным минералом в породах различного происхождения – как осадочных (глинистых сланцах и мергелях, доломитах), так и метасоматических (доломитах и магнезитах), а также магматических (диабазов). В некоторых случаях литологические особенности указывают на его сингенетичное образование с вмещающими породами. Элементы-примеси в составе пирита могут быть индикаторами определенных условий минералообразования. Развитие современных методов анализа позволяет на новом методическом уровне проанализировать состав микропримесей в пиритах и оценить их генетическое значение, прежде всего в связи с проблемой происхождения уникальных метасоматических месторождений кристаллического магнезита.

Установленные нами ранее изотопно-геохимические особенности пирита из основных магнезитовых месторождений Южно-Уральской провинции, позволили выделить и типизировать несколько его генераций [5]. Был сделан вывод, что формирование каждой из них сопутствует образованию тех вмещающих пород, в которых они встречаются. В настоящей работе приводятся новые данные о содержаниях различных элементов в пиритах Саткинского рудного поля и предпринимается попытка выявить сходство или различие в распределении элементов-примесей в зависимости от вмещающих пиритовую минерализацию пород.

Материалом к исследованию послужили монофракции пирита (около 25 проб), выбранные из различных пород: конкреционные стяжения из мергельных сланцев (2 пробы), кокардовые друзы из гнезд вторичных доломитов среди доломитов подрудной толщи (9 проб), из магнезитов (10 проб) и диабазов (3 пробы).

Тонкозернистые диагенетические конкреционные стяжения (лепешки, бляшки уплощенной формы, иногда трубчатые выделения диаметром несколько миллиметров и длиной до 2–3 см) развиты в глинистых и мергельных сланцах рудовмещающей верхнесаткинской подсвиты саткинской свиты. Из двух проб конкреционного пирита одна взята из гнезд-конкреций 3×30 мм в доломитовом мергеле (послойные “бляшки” выделения в глинисто-доломитовом сланце под магнезитами, 07-4-9), другая – из конкреционного стяжения в глинистом до-

ломите над телом магнезита (07-4-7). Пирит в обоих случаях характеризуется обогащением “легким” ^{32}S изотопом относительно серы метеоритного стандарта ($\delta^{34}\text{S} = -5.8, -8.1\%$).

Кокардовые выделения пирита в нижней части гнезд вторичного крупнокристаллического доломита широко развиты в подрудной части вмещающих тонкозернистых доломитов: здесь пирит играет роль минералогического уровня. Нижняя часть таких кокардовых выделений представлена тонкозернистым пиритом, верхняя – средне и крупнозернистым, пентагондодекаэдрического облика с размером кристаллов до 3–5 мм. Краевая часть “кокардовых” выделений пирита характеризуется значениями $\delta^{34}\text{S}$ около -11.0% и в меньшей степени обогащена ^{32}S изотопом по сравнению с центром, где изотопные величины $\delta^{34}\text{S}$ достигают -15% .

Пирит в магнезитах выделяется в виде пентагондодекаэдрических и кубических кристаллов размером от 0.01 до 4 мм в интерстициях между более крупными кристаллами магнезита, но чаще приурочен к стилолитовым швам и интерстиционным скоплениям углеродисто-хлоритового вещества. Условия размещения кристаллов пирита в магнезите не оставляет сомнения в их сингенетичности с вмещающими породами. Независимо от морфологии выделения пирит во всех случаях обогащен “тяжелым” ^{34}S изотопом относительно серы метеоритного стандарта и находится в очень узком интервале ($\delta^{34}\text{S} = 5.4-6.9\%$).

Пирит из диабазов в одном случае представлен тонковкрапленными кубическими кристаллами, в двух других – густовкрапленными кубами пирита до 2–3 мм в карбонатных прожилках в рассланцованных и хлоритизированных диабазов. По изотопному составу серы первая разновидность пирита характеризуется незначительным отклонением значений $\delta^{34}\text{S}$ от величины метеоритного стандарта ($\delta^{34}\text{S} = -1.1, 1.7\%$). В крупнозернистых пиритах при этом происходит сдвиг изотопных отношений в сторону небольшого обогащения “тяжелым” ^{34}S изотопом серы ($\delta^{34}\text{S} = 2.5, 3.1\%$).

Кроме того, для сравнения анализировались данные по массивному крупнозернистому (гнездо мощностью 10 см) пириту из черных сланцев надрудной толщи, а также из шаровидной концентрически зональной конкреции (до 30 мм), отобранной из черных сланцев зигазино-комаровской свиты среднего рифея в южном борту Петлинского карьера (Бакальское месторождение). Пирит из черных слан-

* ИГ УфНИЦ РАН, г. Уфа

цев надрудной толщи характеризуется также как и магнетиты, обогащением ^{34}S изотопа, его величина $\delta^{34}\text{S}$ составляет 11.5‰. Изотопный состав серы конкреционного пирита из черных сланцев зигазинско-комаровской свиты варьирует от -6.7 до -27.8‰.

Измерения концентраций микроэлементов в пирите проводили методом ICP-MS на ELAN-9000 (Perkin Elmer) по стандартной методике с индием в качестве элемента сравнения. Пириты разлагались следующим способом. Нерастертую навеску пирита 50–90 мг заливали во фторопластовых стаканах объемом 20 мл с притертыми крышками 2.0 мл хлористоводородной кислоты (HCl; 5M), разбавленной 1:1 и оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем приливали по 2.0 мл концентрированной хлористоводородной кислоты (HCl; 10M) и по 2.0 мл перекиси водорода (H_2O_2 ; 30%). Содержимое пропаривали под крышками в течение 1 часа при t 130–150°C для удаления серы и затем все выпаривали досуха. В результате получали препарат в виде солей хлоридов. Для полного разложения примесей металлов полученные соли обрабатывали смесью 3 мл HCl и 1 мл HNO_3 (царская водка) и разлагали под закрытыми крышками в течение 1 час. Содержимое выпаривали досуха, образовавшиеся соли переводили в нитраты обработкой HNO_3 и по-

мещали в пенопропиленовые контейнеры объемом 50 мл. Данная методика позволяет полностью растворить сульфидную часть пробы. При этом растворяются и другие легкорастворимые в кислотах минералы, к примеру, карбонаты. Алюмосиликатная примесь не растворяется и отделяется на фильтр.

В монофракциях пирита определялись содержания 64 элементов. Однако концентрации ряда порообразующих элементов, таких как Na, Mg, Al, P, K, Ca **слишком высокие, скорее всего, представляют собой в пирите примесь вмещающих пород и здесь не рассматриваются.** Концентрации некоторых рассеянных микроэлементов, таких как Ru, Rh, Pd, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au **очень низкие, часто не обнаруживаются даже методом ICP-MS и также исключены из рассмотрения.** Таким образом, рассматриваются концентрации 51 микроэлемента.

Концентрации микроэлементов в пиритах из выделенных типов пород характеризуются заметными вариациями. Для корректного сравнения были вычислены средние значения по пиритам из указанных групп пород и стандартные отклонения, некоторые из которых приведены в табл. 1. Общая картина распределения микроэлементов представлена в виде спайдер-диаграммы, полученной в результате нормирования средних концентраций для

Таблица 1. Среднее содержание и стандартное отклонение некоторых элементов-примесей в пирите Саткинского рудного поля (г/т)

Элемент	Пирит Саткинского рудного поля				Пирит*	Пирит**
	в магнетитах (10)	в подрудных доломитовых брекчиях (9)	в глинисто-доломитовых сланцах (2)	в диабазов (3)		
Co	14 ± 12	7 ± 10	72 ± 64	564 ± 691	n%	1–1000
Ni	29 ± 29	53 ± 94	320 ± 127	418 ± 225	n%	1–550
Cu	49 ± 61	121 ± 133	107 ± 151	1309 ± 1264	n%	2–1700
Pb***	74 ± 68	885 ± 1577	164 ± 35	45 ± 62	5000	1–4950
Zn	8 ± 3	14 ± 12	24 ± 2.5	39 ± 39	–	20–4400
V	1 ± 1	0.2 ± 0.3	0.5 ± 0.7	34 ± 57	1000	–
Ti	33 ± 33	30 ± 37	30 ± 25	1012 ± 1561	600	–
As	72 ± 84	97 ± 81	511 ± 288	199 ± 128	5%	200–10000
Sb	0.2 ± 0.2	1.1 ± 2.7	3.1 ± 4.4	0.2 ± 0.04	700	13–470
Se	3.5 ± 2.4	2.8 ± 2.1	7.4 ± 2.2	9.3 ± 5.0	300	–
Ag	0.6 ± 1.5	2.9 ± 2.8	4.1 ± 0.4	0.6 ± 0.2	200	0.4–100
Sn	0.1 ± 0.1	0.13 ± 0.19	0.2 ± 0.2	0.15 ± 0.13	400	–
Tl	4.2 ± 9.2	4.5 ± 7	32 ± 40	0.01 ± 0.01	340	–
Ga	0.5 ± 0.4	0.3 ± 0.4	0.5 ± 0.1	1.9 ± 1.6	100	–
Bi	0.09 ± 0.07	0.09 ± 0.22	2.3 ± 2.1	0.5 ± 0.75	100	1–300
Ge	0.3 ± 0.1	0.35 ± 0.18	0.5 ± 0.1	0.45 ± 0.03	50	–
Mo	1.8 ± 4.2	8.2 ± 20	29.3 ± 2.1	0.2 ± 0.06	30	–
Cd	0.04 ± 0.05	0.03 ± 0.04	Н.о.	0.1 ± 0.06	10	–
Te	0.03 ± 0.04	0.02 ± 0.03	0.18 ± 0.07	0.17 ± 0.06	–	–
ΣLREE	3.1 ± 2.0	3.9 ± 4	6.9 ± 4.5	17.3 ± 7.1	–	–
ΣHREE	1.02 ± 0.6	1.07 ± 1.05	0.8 ± 0.2	2.8 ± 0.2	–	–
U	0.6 ± 0.37	0.15 ± 0.12	0.22 ± 0.001	0.3 ± 0.36	–	–
Th	0.12 ± 0.09	0.01 ± 0.11	0.43 ± 0.29	0.21 ± 0.04	–	–

Примечание. В скобках указано количество образцов. Н.о. – содержание ниже предела обнаружения. Прочерк – нет данных. * – содержание элементов-примесей в природных пиритах по [18]. ** – вариации средних содержаний элементов-примесей в пирите из месторождений различных рудных формаций по [14]. ***Pb – при расчете среднего содержания Pb в пирите из магнетитов исключена одна проба с ураганным содержанием 1062.2 г/т.

пиритов из магнезитов, мергелей и доломитов на средние концентрации микроэлементов в пиритах из диабазов Саткинского рудного поля, исходя из предположения, что геохимические свойства пиритов генетически разных типов пород должны различаться (рис. 1). Из рисунка видно, что распределение микроэлементов в пиритах из магнезитов и вмещающих осадочных пород имеет некоторое сходство, но заметно отличается от пиритов из диабазов. В диабазах наблюдаются сравнительно высокие концентрации большинства изученных микроэлементов, за исключением Mo, Ag, Sb, Tl, Pb.

Приводимый в табл. 1 ряд элементов может быть использован для типизации различных генераций пирита. С этой целью по полученным данным для пиритов из разных литологических типов пород были построены графики, чтобы оценить распределение элементов-примесей и выявить их корреляционные зависимости (рис. 2–4).

Элементы-примеси могут быть использованы для оценки генетических взаимоотношений между рудными генерациями минералов или между рудой и вмещающими породами, для определения направления движения гидротермальных растворов, для определения температуры образования минералов и др. [18]. Согласно сводке указанных авторов, в природных пиритах такие элементы как Co, Ni и Cu могут становиться основными элементами в твердых растворах по направлению к катириту (CoS_2), бравоиту ($(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})\text{S}_2$) и фукучилииту (Cu_3FeS_8). As может входить в структуру пирита до 5%. Другие элементы в природных пиритах могут встречаться на уровне 10–5000 г/т [18].

М. Рич с соавторами [17] отмечают, что в мышьяковистом пирите $\text{Fe}(\text{S}, \text{As})_2$ может содержаться до 10 мас. % As и указывают следующий характерный для него ряд следовых элементов: Sb, Hg, Ni, Co, Cu, Tl, Ag, Zn, W, U, Pb, Bi, Se и Te.

Г.А. Юргенсон [14] рассматривает типохимизм пирита в качестве одного из критериев рудно-формационного анализа. Он указывает, что высокие средние содержания Au ($>n$ г/т), Ag (>5 г/т), As (>900 г/т) и Zn (>1000 г/т) характеризуют большинство месторождений золоторудных формаций, средние высокие содержания Bi (≥ 200 г/т) выделяют пириты молибден-порфировой и грейзеновой кварцево-вольфрамовой формаций. Кроме того, формации различаются и разным соотношением элементов-примесей в пирите, таких как Co/Ni, Sb/Bi, Pb/Ni, Pb/Bi. Величина кобальт-никелевого отношения может зависеть как от глубины формирования месторождения, так и от характера вмещающих его пород.

Распределение микро- и редкоземельных элементов в пирите могут быть использованы для оценки условий осадконакопления [1]. Указанными авторами установлены закономерности в изменении урана, тория и лантаноидов в диагенетическом

конкреционном пирите из разновозрастных осадочных пород.

По данным [6], типоморфные элементы в сульфидах современных “черных курильщиков” зависят от состава вмещающих пород. Для сульфидов из дацит-андезит-базальтовых комплексов задуговых бассейнов типоморфной является полиметаллическая ассоциация (Pb, Ba, Ag, Cd, Sb, иногда Mo, In) при низких содержаниях Se, Co. Напротив, для СОХ отмечаются повышенные концентрации Co и низкие – Bi. Установлено, что основным фактором геохимической специализации труб является температура и окисленность гидротерм. Для сульфидных построек в палеозойских “черных курильщиках” В.В. Масленниковым установлены следующие геохимические закономерности. Максимальное количество микроэлементов концентрируется колломорфном пирите из оболочек труб, где содержится на порядок больше Co, Ni, As, Tl, чем и большее количество почти всех других микроэлементов, кроме Se и W. Типичной относительно низкотемпературной ассоциацией микроэлементов являются Mn, Ni, Ag, Sb, Pb, Tl иногда Au, Ba. Высокотемпературная ассоциация характеризуется присутствием наряду с пиритом еще и халькопирита и типоморфными микроэлементами Bi, Te, Co, Se. К среднетемпературной ассоциации могут быть отнесены As, Sb, Au, Ag. Кроме того, отмечается процесс “очистки” сульфидов при гидротермально-метасоматической перекристаллизации.

Известно, что геохимическая миграция элементов определяется рядом факторов, важнейшими из которых являются кристаллохимические, связанные с атомными свойствами элементов, и физико-химические, которые связаны с щелочно-кислотными, окислительно-восстановительными и температурными свойствами среды. Попытаемся рассмотреть поведение микроэлементов в пиритах Саткинского рудного поля с этих позиций, в то же время, группируя геохимические данные по литологическим типам вмещающих их пород.

Магнезиты. Средние концентрации элементов-примесей в пиритах из магнезитов, указанных в табл. 1 и показанные на рис. 1, в большинстве случаев являются самыми низкими. Вместе с тем, их распределение по сравнению с содержанием микроэлементов в пиритах из доломитов и диабазов, более однородно.

Фигуративные точки пиритов из магнезитов на графиках (рис. 2, 3) образуют самостоятельное поле, которое, как правило, не пересекается с пиритами из диабазов. Например, это отчетливо видно на графиках распределения основных элементов-примесей, которые могут замещать железо в структуре пирита – Co, Ni и Cu. В пиритах одного литологического типа пород оно сходно между собой, в то же время в породах разного литологического состава (из магнезитов, доломитов и диабазов) содер-

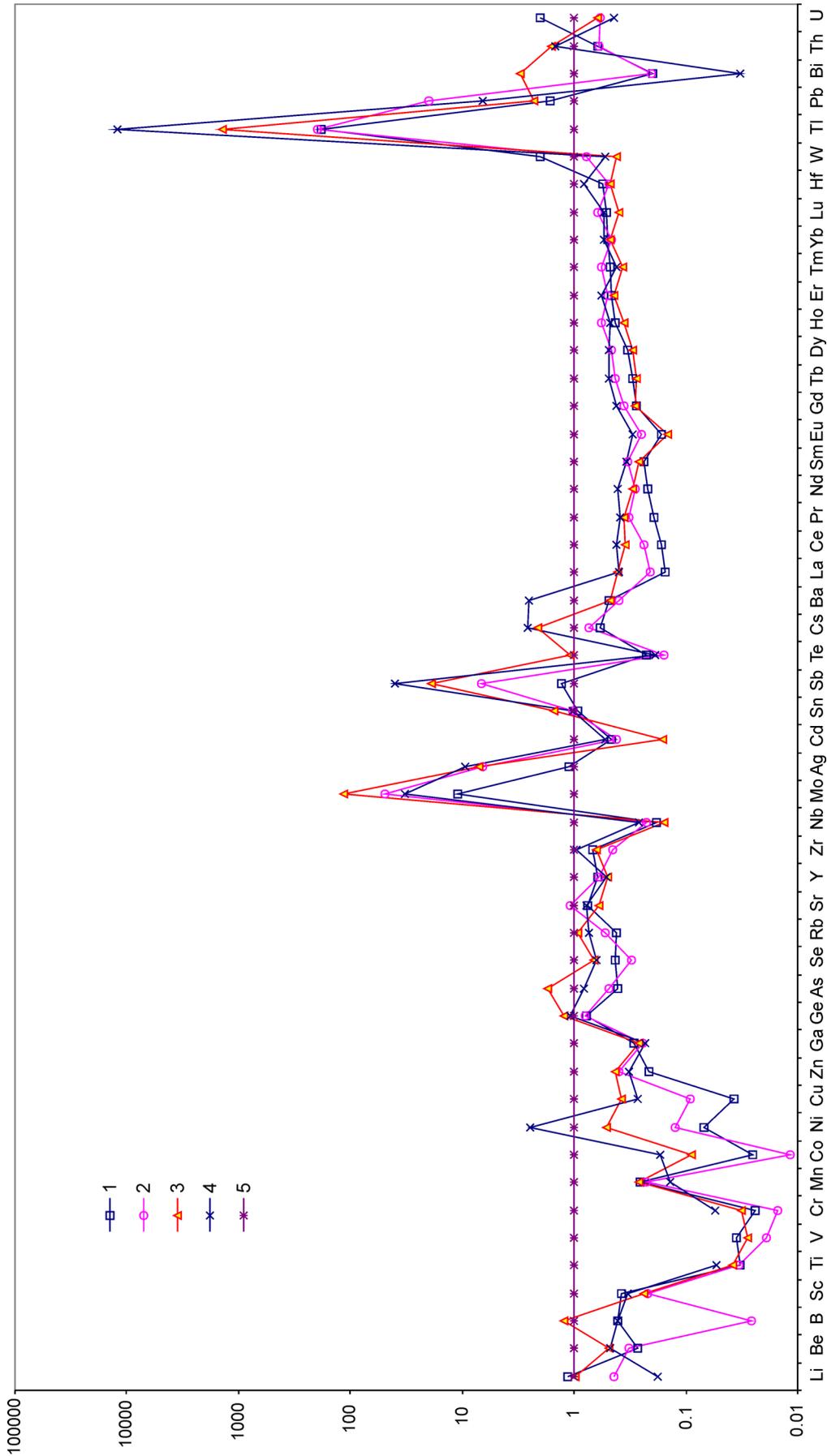


Рис. 1. Спайдер-диаграмма распределения средних концентраций микроэлементов в пиритах из разных типов пород, нормированных на средние концентрации в пиритах из диабазов (Саткинское рудное поле).

1 – из магнезитов (10 проб), 2 – из гнейзовых доломитов (9 проб), 3 – из мергельных сланцев (3 пробы), 4 – из алевролитов зигаино-комаровской свиты (2 пробы), 5 – из диабазов (3 пробы).

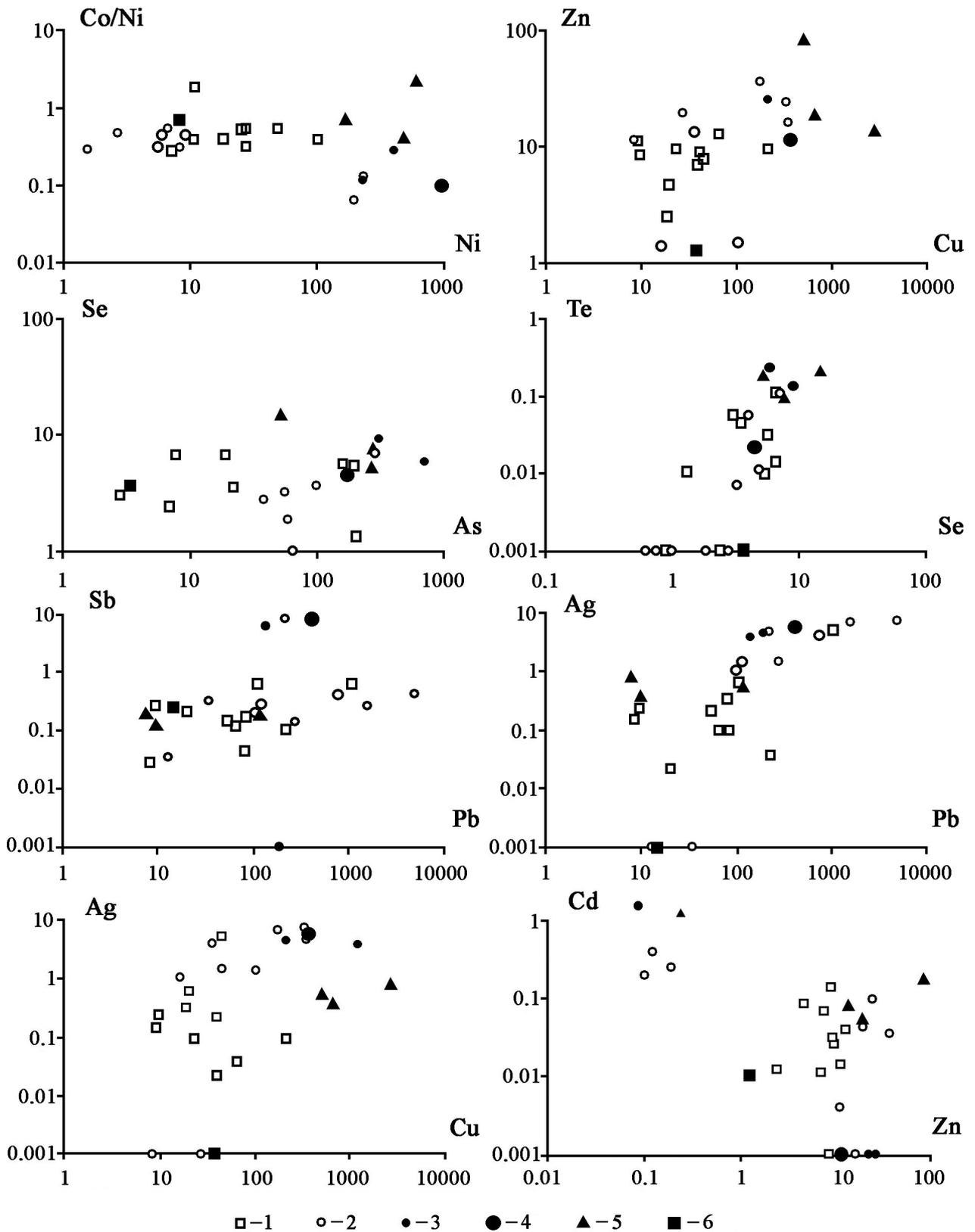


Рис. 2. Диаграммы распределения микроэлементов, которые могут входить в структуру пирита, в пиритах Саткинского рудного поля.

1 – из магнезитов, 2 – из гнездовых доломитов, 3 – из мергельных сланцев, 4 – из алевролитов зигазино-комаровской свиты, 5 – из диабазов, 6 – из глинистых сланцев саткинской свиты.

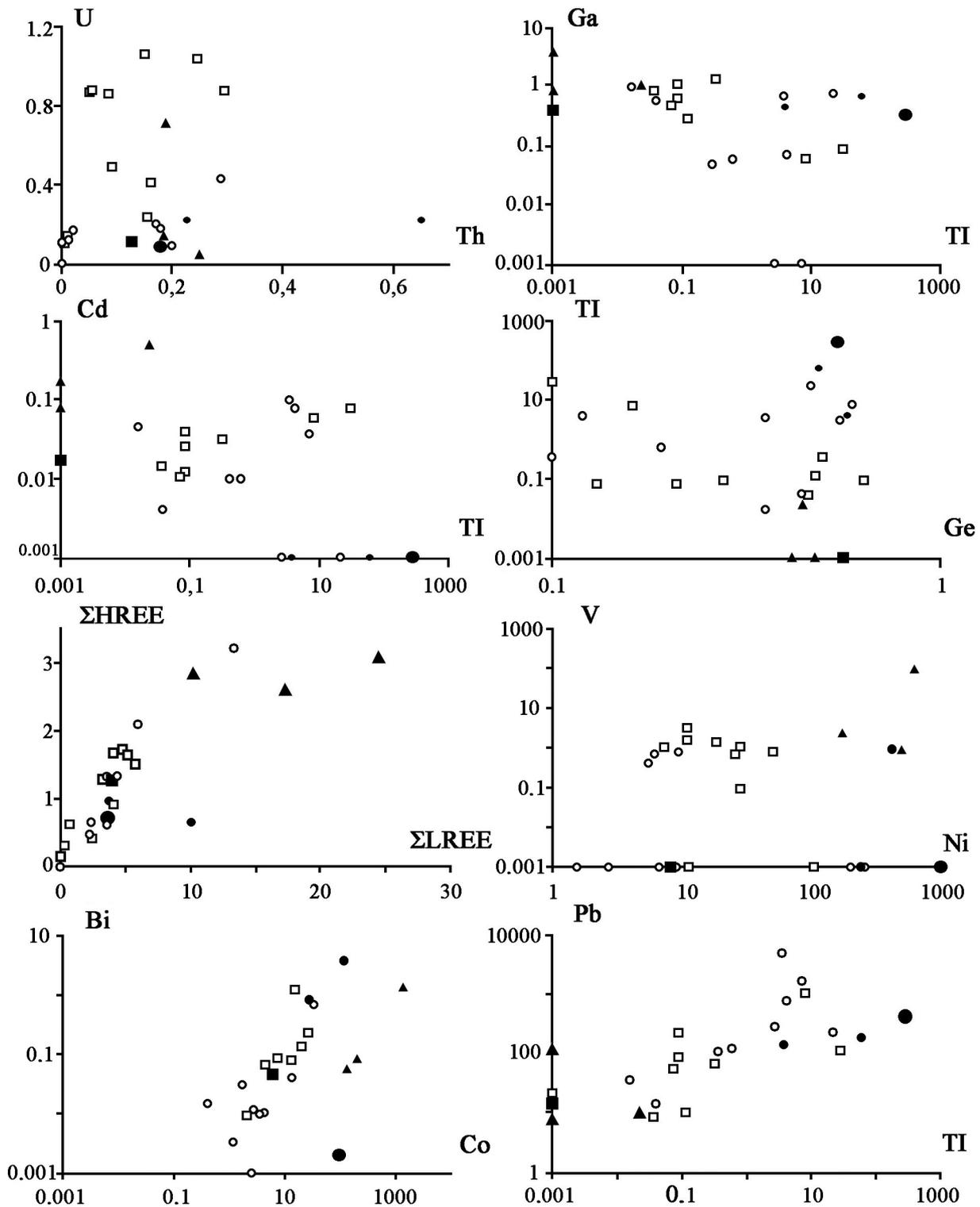


Рис. 3. Диаграммы распределения некоторых микроэлементов в пиритах Саткинского рудного поля.
Условные обозначения на рис. 2.

жение этих элементов довольно сильно различается (см. рис. 1).

Если рассмотреть элементы, которые могут замещать серу в структуре пирита (As, Se и Te), то здесь также фиксируются обособленные области на

графиках в зависимости от литологического состава вмещающих пород. Анализ распределения Se и Te в пиритах Саткинского рудного поля показывает, что содержание этих элементов увеличивается в ряду доломитовые брекчии–магнетиты–глинистые

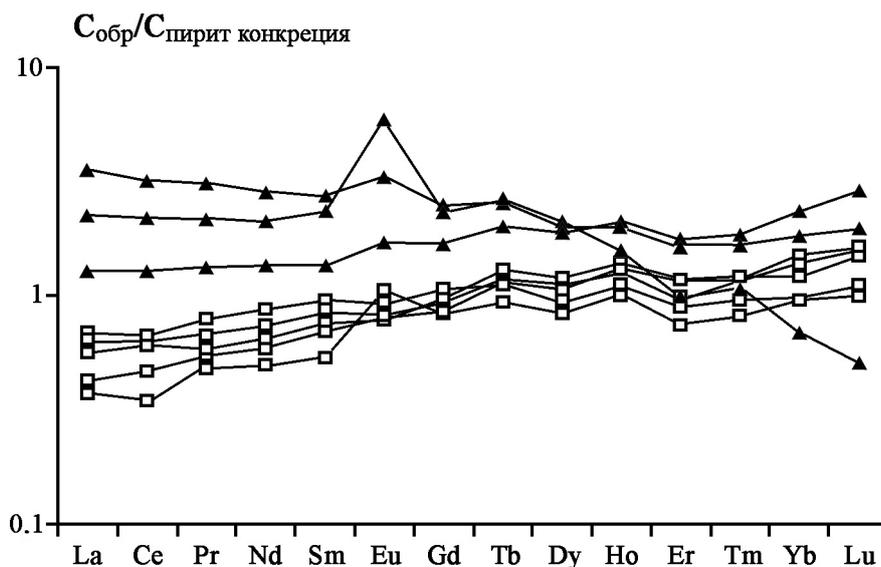


Рис. 4. Распределение РЗЭ в пиритах из магнетитов и в пиритах из диабазов, нормированное на содержание лантаноидов в диагентическом конкреционном пирите из силурийского алевролита.

Условные обозначения на рис. 2.

доломиты–диабазы (см. табл. 1, рис. 2). As ведет себя несколько иначе – его максимальные концентрации установлены в пиритах из глинистых доломитов. В то же время пириты из магнетитов характеризуются минимальными концентрациями As и группируются в отдельную область (рис. 2).

Следует отметить, что изоморфизм Te–S выражен хуже, чем в ряду Se–S, поскольку ионный радиус селена ($Se^{2-} = 0.193$ нм) по сравнению с Te ($Te^{2-} = 0.211$ нм) ближе к ионному радиусу серы. Теллуру легче войти в структуру пирита в том случае, когда в нем уже присутствуют атомы селена. Поэтому на диаграмме Te–Se отмечается практически прямая зависимость между этими элементами. При этом их максимальные концентрации имеют пириты из диабазов и глинистых доломитов (рис. 2).

Ранее на основании изотопных данных нами был сделан вывод [5], что образование пирита в магнетитах происходило из эпигенетических рассолов, которые, в свою очередь, сформировались при растворении сульфатных минералов на стадии позднего диагенеза рифейских отложений. В этой связи важно проанализировать поведение редкоземельных элементов в пиритах, поскольку они, как правило, не отличаются высокой активностью и подвижностью при низкотемпературных процессах. Считается, что редкоземельные элементы (РЗЭ) в пирите связаны, главным образом, с флюидными включениями и не могут входить в его кристаллическую структуру, поскольку их ионные радиусы ($РЗЭ^{3+} = 0.0977–0.116$ нм) превышают размер Fe^{2+} (0.078 нм) [16]. Составы РЗЭ в сульфидах наследуют в целом состав флюида, в котором устойчивость лантаноидов определяется хлоридными комплексами. Сульфиды накапливают относительно флюида

преимущественно тяжелые РЗЭ, а легкие элементы сорбируются на их поверхности, главным образом в виде свободных ионов, или, вероятно, в виде гидроксокомплексов [8].

Анализ показывает, что распределение РЗЭ в пиритах из магнетитов и доломитов явно отличается от содержания лантаноидов в пиритах из диабазов. В последних значительно преобладают концентрации легких лантаноидов по сравнению с тяжелыми. Это отчетливо видно по данным средних содержаний суммы легких и тяжелых редкоземельных элементов (см. табл. 1) или при нормировании, например, на содержание лантаноидов в конкреционном пирите из алевролита силурийского возраста (рис. 4). В пиритах из магнетитов отношение $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ составляет 3, тогда как в пиритах из диабазов оно увеличивается до 6.1. Кроме того, отмечается появление положительной аномалии европия для пиритов из диабазов, что может быть обусловлено их более высокой температурой образования, исходя из общих закономерностей распределения РЗЭ в гидротермальном процессе [15].

В целом распределение основных элементов-примесей в пиритах из магнетитов показывает, что они представляют собой самостоятельную генерацию, отличающуюся от других пиритов Саткинского рудного поля. Вероятнее всего, это обусловлено определенными условиями формирования магнетитов из эпигенетических эвапоритовых рассолов. В этой связи следует остановиться на геохимической характеристике пирита из черных сланцев надрудной толщи. Дело в том, что пирит здесь, также как и магнетиты, характеризуется обогащением изотопом ^{34}S . Это указывает на его наиболее вероятное эпигенетическое по отношению к вме-

щающим породам происхождение. По распределению элементов примесей этот пирит также нередко попадает в поле пиритов из магнезитов, и вместе с тем довольно часто характеризуется самыми низкими концентрациями элементов-примесей (см. рис. 2–3, обозначение – сланец). Последнее обстоятельство указывает на его перекристаллизацию и “очищение” от примесей.

Исходя из полученных изотопно-геохимических данных, можно предположить два варианта происхождения этого пирита. В первом варианте он подвергся частичной или полной перекристаллизации растворами, в которых имеющийся сероводород или сульфат-ион были обогащены ^{34}S изотопом. В этом случае, возможно, происходило нарастание новых изотопно “тяжелых” пиритовых слоев на присутствовавший в черных сланцах раннедиагенетический пирит.

Второй вариант связан с возможностью образования пирита из гнезд в черных надрудных сланцах вследствие прямой сульфат-редукции по первичным сульфатным минералам, присутствовавшим в породах. При образовании сульфидов по сульфатным минералам фракционирование в общем случае зависит от многих факторов, однако, как правило, образующиеся сульфиды характеризуются обогащением тяжелого изотопа ^{34}S , и они не сильно отличаются по изотопному составу серы от исходных сульфатов [2]. Например, такая картина наблюдалась нами при изучении пиритовой минерализации из нижнерифейских пород сарапульской свиты в Камско-Бельском авлакогене, а также из среднерифейских отложений Башкирского антиклинория [7]. В одном из этих случаев изотопный состав серы пирита ($\delta^{34}\text{S} = 20\text{‰}$), встречающегося в виде вкрапленности в ангидритах, был практически равен изотопному составу ангидритов. То есть в рассматриваемом случае можно предположить, что в условиях закрытой относительно сульфата системе эвапоритовые прослои полностью восстанавливались до пирита. В этом случае процесс восстановления будет идти по принципу Рэлеевского исчерпания, когда каждая последующая порция становится изотопно тяжелее предыдущей [2].

Доломитовые брекчии. Пириты из доломитовых брекчий не однородны по содержанию элементов-примесей. На графиках их фигуративные точки, с одной стороны, располагаются зачастую обособленно от других точек, выделяясь в самостоятельную область. С другой стороны, они нередко образуют широкую область, пересекающуюся с полями других пиритов, часто с полем пиритов из магнезитов.

В пиритах из брекчий по сравнению с другими пиритами отмечаются самые высокие концентрации Pb и самые низкие – Cd. Эти элементы в пирите могут быть связаны с включениями других минеральных фаз на его поверхности, например, галени-

та и сфалерита. Экспериментальные исследования последнего времени показывают, что **Pb и Cd являются “несовместимыми”** элементами для пирита, однако, Pb хорошо адсорбируется на его поверхности, а Cd в основном связан с неавтономными фазами переменного состава [11]. Кристаллы природного пирита характеризуются субмикронным масштабом поверхностной неоднородности, в пределах которой проявляется типохимизм поверхности, а состав с свойства неавтономных фаз отличаются в пиритах разного происхождения [9, 14, 12].

Проанализируем поведение этих элементов, предполагая, что они входят в состав каких либо минеральных фаз на поверхности пирита. Среднее содержание Pb в изученных монофракциях пирита увеличивается в ряду: пириты из диабазов — пириты из магнезитов — пириты из доломитов (см. табл. 1). В двух пробах из 9 обнаружено очень большое содержание Pb, равное 1570 и 4874 г/т.

На графиках в координатах Pb–Ag и Pb–Sb (см. рис. 2) фигуративные точки пиритов из доломитовых брекчий располагаются в слабой прямой зависимости. В пиритах из диабазов эта картина не наблюдается (см. рис. 2). В меньшей степени такие особенности проявлены в пиритах из магнезитов, главным образом, из-за невысоких концентраций элементов-примесей. Пириты из магнезитов и диабазов по сравнению с пиритами из доломитов отличаются тем, что в них меньше всего содержится Ag и Sb (см. табл.). Эти элементы-примеси сульфидов в большей степени связаны с галенимом и сфалеритом, в которых они встречаются на уровне 1–3% [10, 18]. Даже в халькопирите они содержатся почти на порядок больше чем в пирите, в котором **Sb и Ag образуют концентрации на уровне 0.0n%.**

Таким образом, закономерности в распределении **Pb, Sb и Ag в пиритах из доломитов** можно объяснить наличием микровключений галенита на пиритовой поверхности. В этой связи заслуживает внимания поведение **Tl в пиритах Саткинского** рудного поля. Согласно Д. Вогану и Д. Крэйгу [18], в природных пиритах этот элемент может накапливаться до 0.0n % (см. табл. 1). Следует обратить внимание, что на диаграмме в координатах **Pb–Tl** отмечается довольно отчетливая прямая зависимость между этими элементами для пиритов из доломитов и магнезитов (рис. 3). Первостепенное значение на закономерности природной миграции рассеянных металлов, к которым относится и Tl, оказывает химический состав растворов и концентрация в них различных компонентов. Особенно большое влияние оказывает концентрация широко распространенных элементов-хозяев рассеянных металлов (**Fe, Zn, Pb и др.**) и различных анионов [3]. При выпадении минералов свинца из обогащенных им растворов, при наличии всех прочих условий, необходимых для выпадения его в осадок,

он увлекает за собой практически весь находящийся в растворе таллий. По-видимому, именно этой причиной объясняется корреляционные взаимоотношения **Pb** и **Tl** в **пиритах из доломитовых брекчий** и, в меньшей степени, в пиритах из магнезитов.

В распределении Cd наблюдаются другие закономерности. Как отмечено выше, он несовместим для структуры пирита, и его главным минеральным концентратором является сфалерит [3]. Однако, анализ показывает, что между распределением Cd и Zn нет корреляционной зависимости (см. рис. 3). Это указывает на отсутствие микровключений сфалерита на пиритовой поверхности и объясняет, таким образом, в целом крайне низкие содержания Cd в изученных пиритах. Его среднее содержание в монофракциях пирита увеличивается в ряду вмещающих пород: доломиты — магнезиты — диабазы (см. табл. 1). Причем его концентрации в пиритах практически полностью соответствуют кларковому содержанию этого элемента во вмещающих породах. Кларк Cd для основных изверженных пород является самым высоким среди магматических пород и составляет 0.15 г/т. Это в пять раз превышает кларк для карбонатных пород, который составляет 0.03 г/т.

В целом же по распределению элементов-примесей можно говорить, что пириты из доломитовых брекчий отличаются от пиритов из диабазов, но имеют некоторое сходство с пиритами из магнезитов.

Глинистые доломиты и глинисто-доломитовые сланцы. На диаграммах (рис. 2–3) фигуративные точки двух образцов этой группы всегда располагаются вблизи друг от друга и, как правило, они не попадают в поле пиритов из магнезитов или из диабазов, и, в целом, отличаются они и от пирита из доломитовых брекчий.

Вместе с тем, распределение элементов-примесей в пиритах из глинистых доломитов часто весьма схоже с отдельными пробами из доломитовых брекчий. Эти пробы представляют собой тонкозернистый пирит из гнезда до 1 см в окварцованной и оталькованной доломитовой коллапс-брекчии (07-4-8) и пирит слоисто-друзовый в периферии гнезд вторичного доломита также из доломитовой брекчии (07-6-2). Вместе все они группируются в самостоятельную область, и такая картина наблюдается практически на всех графиках (см. рис. 2–3), изредка к ним примыкает еще пирит из доломитовой брекчии 10-2-14-1.

Обращает на себя внимание также то, что практически всегда в эту область попадает конкреционный пирит из зигазино-комаровской свиты (см. рис. 2, обозначение – конкреция). Конкреция сильно обогащена “легким” ^{32}S изотопом, что указывает на раннедиагенетическую природу пирита и его типичное осадочно-биогенное происхождение (результат биогенной сульфатредукции [5]). В то же

время она примечательна тем, что ее сера неоднородна по изотопному составу: вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ в ней составляют от -6.7 вплоть до -27.8 ‰. Такая разнородность указывает на отсутствие или слабо проявленный в ней процесс перекристаллизации. Распределение элементов-примесей в конкреции, в таком случае, должно отражать особенности условий осадконакопления и, по-видимому, она должна быть обогащена теми элементами, которые, в общем, характерны для глинистых углеродсодержащих сланцев.

Действительно, анализ показывает, что в конкреционном пирите из зигазино-комаровской свиты по сравнению с пиритами из других вмещающих пород отмечаются повышенные концентрации Ni, Cu, Ag, Mo, Sb, Tl, Pb. Большинство этих элементов являются типоморфными микроэлементами для черных сланцев, обладают высокой реакционной способностью в восстановительных условиях и имеют высокое сродство с серой [13].

Изложенное позволяет предположить, что сходство в распределении микроэлементов в пиритах из глинистых доломитов саткинской свиты и конкреции из черных сланцев зигазино-комаровской свиты обусловлено близостью условий образования сульфидов, которое происходило одновременно с накоплением глинистого вещества. Обогащение пиритов элементами-примесями, которые характерны в общем случае для глинистых сланцев, можно объяснить образованием пирита синхронно с протоглинистыми осадками. Этот вывод не противоречит и данным по изотопному составу серы, согласно которым образование пирита из глинистых доломитов было вероятнее всего связано с бактериальным восстановлением сульфат-иона морской воды [3]. Схожесть же распределения элементов-примесей с отдельными пробами из доломитовых брекчий обусловлена, по-видимому, наличием в последних реликтов этой же генерации пирита.

В связи с нижеследующим обсуждением важно добавить, что в конкреции из зигазино-комаровской свиты установлены самые высокие из проанализированных проб концентрации Tl (287.2 г/т). Это говорит, с одной стороны, о ее наиболее вероятной первичной марказитовой природе, поскольку марказит по сравнению с пиритом в большей степени накапливает таллий [3, 18]. С другой стороны, как и данные по изотопному составу серы, высокие концентрации Tl в конкреции указывают на слабо проявленный в ней процесс перекристаллизации, поскольку он приводит к очищению от примесей и, в первую очередь, к резкому обеднению в новообразованной структуре минерала наиболее крупных по размеру катионов [3].

Диабазы. Средние концентрации многих основных элементов-примесей (Ni, Co, Cu, Zn, V, Ti, Ga, Se и Te) в пиритах из диабазов являются самыми высокими среди всех проанализированных проб и

в отдельных случаях почти на порядок превышают содержания в пиритах из осадочных пород Саткинского месторождения (см. рис. 1, табл. 1). На графиках корреляции микроэлементов фигуративные точки пиритов из диабазов, главным образом, располагаются довольно близко и можно с уверенностью сказать, что они образуют самостоятельное поле (см. рис. 2, 3).

Несмотря на это, распределение элементов в пиритах из диабазов, строго говоря, нельзя назвать одинаковым. Лишь в одной пробе отмечаются очень высокие концентрации почти всех перечисленных элементов, тогда как в двух других пробах они явно ниже. Связано это, вероятно, со степенью изменения диабазов, поскольку именно в тонковкрапленном пирите наблюдаются максимальные концентрации, а в крупных кристаллах пирита из карбонатных прожилков в рассланцованных и хлоритизированных диабазов они довольно сильно уменьшаются и приближаются к содержаниям в пиритах из других вмещающих пород (см. рис. 2). Величина кобальт-никелевого соотношения также максимальна в тонковкрапленном пирите и составляет около 2.3. Такое соотношение довольно типично для пирита магматических пород [14]. В крупнозернистом пирите из хлоритизированных и карбонатизированных диабазов это отношение уже падает до 0.5–1.

По всей видимости, крупнозернистые пириты из измененных диабазов представляют собой перекристаллизованные разности исходных тонковкрапленных пиритов из тех же интрузивных пород. В таком случае понятно уменьшение в крупном кубическом пирите концентрации ряда элементов (Сг, Мп, Со, Ni, Zn, Ga, Cd, Pb, Bi и др.), поскольку процесс перекристаллизации обычно сопровождается очищением новообразованных кристаллов от примесей [4]. Следует, однако, заметить, что в то же время в них по сравнению с тонковкрапленными пиритами происходит накопление некоторых элементов. Наибольшее увеличение в 5–10 раз отмечается в содержании **Сu, As и U. Видимо, растворы**, под действием которых происходило переотложение пирита, были обогащены этими элементами.

В целом на основании распределения микроэлементов в пиритах из интрузивных пород Саткинского рудного поля можно уверенно говорить, что они отличаются от пиритов из магнетитов и пиритов из доломитов. В них фиксируются наибольшие концентрации элементов-примесей, которые типичны для магматических пород, в первую очередь Со, Ni, V и др.

Полученные геохимические данные о содержаниях различных элементов в пиритах Саткинского рудного поля подтверждают вывод о том, что формирование пиритовой минерализации соответствует условиям образования тех вмещающих пород, в которых она встречается. Образование пиритов из

глинистых доломитов и доломитовых брекчий происходило в раннем диагенезе. Однако при диагенезе черносланцевых отложений активную роль играли микроэлементы, имеющие высокое сродство с серой, поэтому в пиритах из конкреций в сланцах содержания таких элементов резко повышены относительно пиритов из доломитов. Пириты в магнетитах представляют собой отдельную генерацию, формирование которой сопровождало образование магнетитов из эпигенетических рассолов, которые в свою очередь сформировались при растворении сульфатных минералов на стадии позднего диагенеза рифейских отложений.

Пириты в диабазовых формировались в связи со становлением базитовых интрузивных образований. Это самостоятельная генерация пирита в пределах рудного поля, которая резко отличается по распределению элементов-индикаторов основных пород от сульфидной минерализации, встречающейся в доломитах или в магнетитах.

Исследования проводятся при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-05-00977а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бугельский Ю.Ю., Сиротин В.И., Новиков В.М. и др. Диагенетические минералы как индикаторы цикличности и перерывов в осадконакоплении Воронежской антеклизы // Вестник Воронежского университета. Геология. 2003. № 2. С. 40–56.
2. Виноградов В.И. Некоторые черты эпигенеза с позиций изотопной геохимии // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 4. С. 391–411.
3. Иванов В.В. Геохимия рассеянных элементов Ga, Ge, Cd, In, Tl в гидротермальных месторождениях. М.: Недра, 1966. 365 с.
4. Кринов Д.И. Взаимодействия и организация вещества в системе кристалл–среда–примесь, как фактор, определяющий генетическую информативность минерала // Отечественная геология. 1997. № 10. С. 28–33.
5. Крупенин М.Т., Мичурин С.В. Изотопно-геохимические характеристики сульфидов из магнетитовых месторождений Южно-Уральской провинции // Геология. Известия отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ. 2011. № 16. С. 64–80.
6. Масленникова С.П., Масленников В.В. Сульфидные трубы палеозойских “черных курильщиков” (на примере Урала). Екатеринбург-Миасс: УрО РАН. 2007. 312 с.
7. Мичурин С.В., Ковалев С.Г., Горожанин В.М. Генезис сульфатов и сульфидов в нижнерифейских отложениях Камско-Бельского авлакогена и Башкирского мегантиклинория. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2009. 192 с.
8. Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В. Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидротермальных источников Атлантического океана // Докл. РАН. 2003. Т. 389, № 5. С. 672–676.
9. Рычагов С.Н., Щегольков Ю.В. Минеральные новообразования на поверхности зерен пирита Нижне-

- Кошелевской геотермальной аномалии (Южная Камчатка) // Руды и металлы. 2011. № 2. С. 52–57.
10. *Свешикова О.Л.* О формах вхождения серебра в галенит некоторых свинцово-цинковых месторождений Дальнегорского района Приморья // Новые данные о минералах. Вып. 39. 2004. С. 110–116.
 11. *Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пархоменко И.Ю. и др.* Распределение химических форм тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb) между пиритом и гидротермальным раствором // Геохимия. 2010. № 6. С. 651–656.
 12. *Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребеницкова В.И. и др.* Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. II. Природный пирит // Геохимия. 2009. № 3. С. 245–258.
 13. *Шпирт М.Я., Пуланова С.А.* Особенности микроэлементного состава углей, сланцев и нефтей различных осадочных бассейнов // Химия твердого топлива. 2010. № 4. С. 57–65.
 14. *Юргенсон Г.А.* Типоморфизм и рудные формации. Новосибирск: Наука, 2003. 369 с.
 15. *Bau M., Moeller P.* Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite // Mineralogy and Petrology. 1992. V. 45. P. 231–246.
 16. *Guangzhou M., Renmin H., Jianfeng G. et al.* Existing forms of REE in gold-bearing pyrite of the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province, China // Journal of rare earths. 2009. V. 27, № 6. P. 1079–1087.
 17. *Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S. et al.* Solubility of gold in arsenian pyrite // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. V. 69, № 11. P. 2781–2796.
 18. *Vaughan D. J., Craig J. R.* Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge University Press: 1978. 494 p.