

**МИНЕРАЛЫ НАДГРУППЫ АЛУНИТА В РУДНЫХ ДИАГЕНИТАХ  
КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЯМАН-КАСЫ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)****Н.П.Сафина, В.А.Котляров, И.А. Блинов***Южно-Уральский научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,  
Институт минералогии, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия, safina@ilmeny.ac.ru***MINERALS OF THE ALUNITE SUPERGROUP IN ORES DIAGENITES  
OF THE YAMAN-KASYMASSIVE SULFIDE DEPOSIT (SOUTH URAL)****N.P. Safina, V.A. Kotlyarov, I.A. Blinov***South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy,  
Miass, Chelyabinsk district, 456317, Russia; safina@ilmeny.ac.ru*

В рудных диагенитах медно-цинково-колчеданного месторождения Яман-Касы на Южном Урале обнаружены минералы надгруппы алунита – алунит, гинсдалит, плюмбогуммит и крандаллит. Многочисленные сфероиды (до 20 мкм) этих минералов с радиально-лучистым и зональным строением, тонкопластинчатые агрегаты в ассоциации с кварцем, хлоритом и гематитом находятся в халькопирите, заместившем на стадии диагенеза обломки пирита, марказита и сфалерита, или в кварц-хлоритовой цементирующей матрице. Минералы содержат (мас. %): 7.16–19.81 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.93–8.77 CaO, 1.15–33.05 PbO, 1.21–9.94 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.05–3.38 BaO и 0.2–2.51 ZnO. Свинцовые (гинсдалит и плюмбогуммит) и кальциевые (крандаллит) члены надгруппы алунита концентрируются в гематитсодержащих диагенитах, тогда как калиевые (алунит) находятся в сфалерит-халькопиритовых диагенитах, ассоциирующих с хлоритолитами. Находка минералов надгруппы алунита в продуктах субмаринного гипергенеза колчеданных руд расширяет сведения о местах их локализации.

Илл. 7, Табл. 1, Библ. 19.

*Ключевые слова:* надгруппа алунита, гинсдалит, плюмбогуммит, крандаллит, алунит, минеральные ассоциации, сульфидные диагениты, Яман-Касы, Южный Урал.

Minerals of the alunite supergroup (alunite, plumbogummite, hinsdalite, crandallite) were found in ore diagenites of the Yaman-Kasy massive sulfide deposit, South Urals. Numerous spheroids (up to 20 μm) of these minerals with radial and zoned structure and acicular aggregates in assemblage with quartz, chlorite, and hematite are found in chalcopyrite, which replaced fragments of pyrite, marcasite and sphalerite during diagenesis, or in quartz-chlorite matrix. The minerals contain (wt. %): 7.16–19.81 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.93–8.77 CaO, 1.15–33.05 PbO, 1.21–9.94 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.05–3.38 BaO and 0.2–2.51 ZnO. The Pb (plumbogummite, hinsdalite) and Ca (crandallite) members of the alunite supergroup are dominant in hematite-bearing diagenites, whereas K member (alunite) occurs in sphalerite-chalcopyrite diagenites associated with chloritolites. The finds of these minerals in products of submarine supergenesis of massive sulfide ores expand our knowledge on their areas of occurrences.

Figures 7, Tables 1, References 19.

*Key words:* minerals of the alunite supergroup, hinsdalite, plumbogummite, crandallite, alunite, mineral assemblages, ores diagenites, Yaman-Kasy, South Urals.

## Введение

Минералы надгруппы алунита являются типичными представителями зоны гипергенного окисления полиметаллических месторождений (Яхонтова, Грудев, 1987). Их находки известны также в окисленных рудах свинцово-полиметаллических месторождений Австралии (Pirajno et al., 2010) и госсанах колчеданных месторождений Австралии, Канады и США (Koski, 2012). На Южном Урале минералы надгруппы алунита детально изучены на Александринском медно-цинково-колчеданном месторождении и на Амурском колчеданно-полиметаллическом месторождении в зоне континентального окисления первичных руд (Новоселов, 2000; Белогуб, 2010; Блинов, 2015).

В данной работе впервые описаны находки минералов надгруппы алунита (гинсдалита, плюмбогуммита, крандаллита и алунита) в рудных диагенитах колчеданного месторождения Яман-Касы на Южном Урале. Диагениты – это слоистые руды, преобразованные в условиях диагенеза и обогащенные халькопиритом, сфалеритом или гематитом – продуктами субмаринного преобразования исходных рудокластитов (Maslennikov et al., 2019). На месторождении Яман-Касы сульфидные слои часто переслаиваются с кремнисто-железистыми отложениями (госсанитами) – продуктами придонного окисления тонкообломочных сульфидных слоев, реже с хлоритизированными гиалокластитам (хлоритолитами) (Теленков, Масленников, 1995). Рудные диагениты обогащены Cu (до 6 %), Zn (до 12 %), Pb (до 1.7 %), Au (до 16.4 г/т) и Ag (до 136 г/т), а также SiO<sub>2</sub> (до 59.2 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 9.4 %), MgO (до 0.9 %) и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (до 1.02 %) по сравнению с мелкообломочными и крупнообломочными разновидностями рудокластитов (Сафина, Масленников, 2009). Ранее в их составе были найдены аутигенные минералы Pb (галенит, алтаит) и P (апатит) (Сафина, Масленников, 2009). Целью настоящих исследований является установление морфологических и геохимических особенностей минералов надгруппы алунита из зоны субмаринного гипергенеза колчеданного месторождения Яман-Касы. Полученные данные сопоставлены с результатами изучения минералов этой надгруппы из зоны континентального гипергенеза колчеданных месторождений.

## Методы исследований

Штуфные образцы руд отобраны во время полевых работ в 2003–2005 г. на месторождении. Оптические исследования шлифов проводились на микроскопе Olympus BX51 с цифровой приставкой. Состав минералов определен с использованием сканирующих электронных микроскопов Tescan Vega3 sbu с ЭДС Oxford Instruments X-act и РЭМ-МА–202 М с ЭДС LZ-5 Link с Si-Li-детектором при ускоряющем напряжении 20–30 кВ. Полученные анализы не всегда удовлетворительно пересчитываются на формулу, обнаруживая систематическое завышение содержаний катионов, и занижение – анионообразующих элементов (серы, фосфора). Погрешности анализа связаны с очень мелкими размерами выделений, наличием микроворостков окружающих минералов и вынужденно большим временем измерений, необходимым для учета всех элементов, входящих в состав минералов. Пересчеты анализов на формулу в таблице представлены для наиболее представительных анализов.

## Краткая характеристика месторождения

Медно-цинково-колчеданное месторождение Яман-Касы расположено в 5 км к юго-западу от г. Медногорск на Южном Урале и входит в состав Медногорского рудного района (Руженцев, 1976). С позиции геодинамических реконструкций рудный район располагается в пределах Сакмарского окраинного моря, существовавшего на периферии Уральского палеоокеана (Зайков и др., 2001) (рис. 1).

Рудовмещающей толщей является силурийский риолит-базальтовый комплекс (рис. 2) (Зайков и др., 1995). Линзовидная рудная залежь месторождения наклонена на запад под углами 30–60° согласно напластованию пород. Длина рудного тела 250 м, мощность в центральной части 30–40 м. Над висячим боком залежи развита небольшая по размерам и интенсивности зона континентального гипергенеза мощностью около 40 м (Трофимов, 1994). Ядерную часть сульфидного холма составляют массивные медно-цинково-колчеданные руды с реликтами труб черных курильщиков (Масленникова, Масленников, 2007). В кровле и на флангах рудной залежи распространены брекчии колломорфных и массивных руд с признаками растрескивания и подводного разрушения. С удалением от сульфидного холма элювиальные рудные брекчии

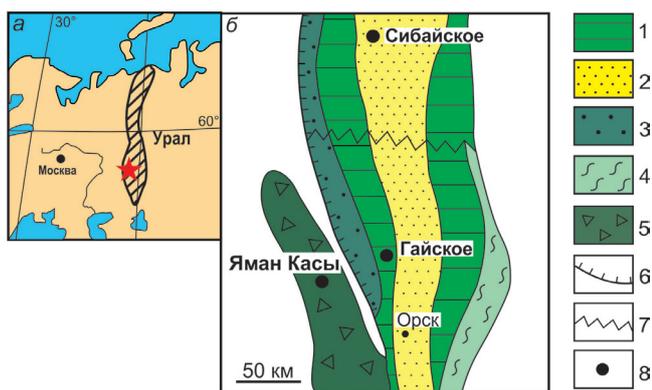


Рис. 1. Географическая позиция (а) и положение колчеданного месторождения Яман-Касы в палеоокеанических структурах Южного Урала (б) по (Зайков и др., 2001).

1 – Западно- и Восточно-Магнитогорская палеостровные дуги; 2 – Магнитогорский междугровый бассейн; 3 – Присакмарская офиолитовая зона; 4 – Домбаровский задугровый бассейн; 5 – Сакмарское окраинное море; 6 – Главный Уральский разлом; 7 – скрытые поперечные разломы; 8 – колчеданные месторождения.

Fig. 1. Geographical setting (a) and position of the Yaman-Kasy massive sulfide deposit within the paleoceanic structures of the Urals (б) after (Zaykov et al., 2001).

1 – West and East Magnitogorsk paleoisland arcs; 2 – Magnitogorsk inter-arc basin; 3 – Sakmara ophiolite zone; 4 – Dombrovka back-arc basin; 5 – Sakmara marginal sea; 6 – Main Uralian fault; 7 – hidden transverse faults; 8 – massive sulfide deposits.

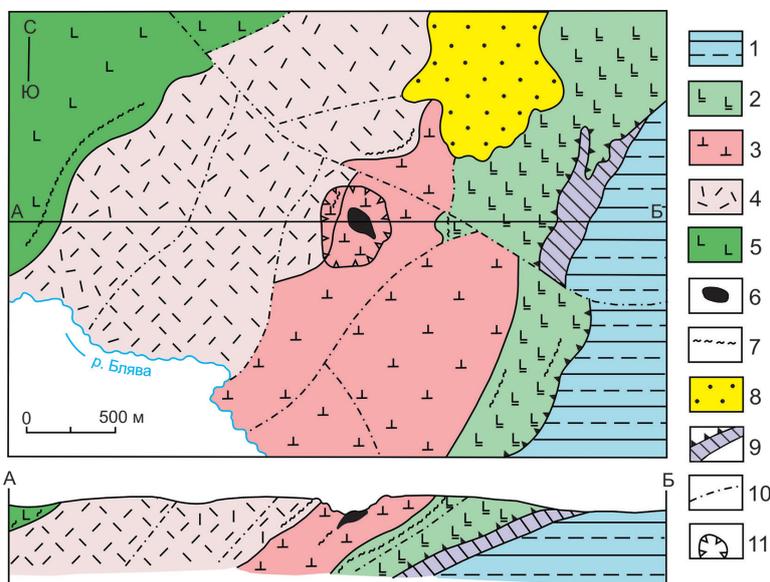


Рис. 2. Схематическая геологическая карта района месторождения Яман-Касы и поперечный разрез по линии А–Б по (Зайков и др., 1995).

1 – терригенные отложения ордовика; 2 – базальты (силур); 3–5 – блявинский комплекс (силур): 3 – нижняя толща (риолиты и дациты с потоками андезитов и базальтов, а также кремнистыми горизонтами); 4 – средняя толща (риолиты, дациты, андезибазальты); 5 – верхняя толща (базальты и кремнистые отложения); 6 – колчеданная залежь; 7 – кремнисто-железистые горизонты; 8 – терригенно-карбонатные отложения; 9 – серпентинитовый меланж; 10 – разломы; 11 – контуры карьера.

Fig. 2. Schematic geological map of the Yaman-Kasy deposit and cross section along line A–B after (Zaykov et al., 1995).

1 – terrigenous sediments, Ordovician; 2 – basalts, Silurian; 3–5 – Blyava complex, Silurian: 3 – lower sequence (rhyolites and dacites with flows of andesite sand basalts, as well as siliceous horizons); 4 – intermediate sequence (rhyolites, dacites, basaltic andesites); 5 – upper sequence (basalts and cherts); 6 – massive sulfide ore body; 7 – siliceous-ferruginous horizons; 8 – terrigenous carbonate sediments; 9 – serpentinite mélangé; 10 – faults; 11 – contours of the open-pit.

сменяются коллювиальными, а затем – мелкообломочными сульфидными песчаниками с градиционной слоистостью и тонкослоистыми алевропесчаными разностями. В этом направлении возрастает объем аутигенных минералов (псевдоморфный халькопирит и сфалерит, эвгедральные кристаллы

пирита) и уменьшается объем рудокластов с колломорфным, тонкозернистым, зональным и фрамбoidalным строением (Сафина, Масленников, 2009). Тонкие слои (до 2 см) богатых халькопиритом, сфалеритом и гематитом диагенитов (Maslennikov et al., 2019) переслаиваются с госсанитами и, реже,

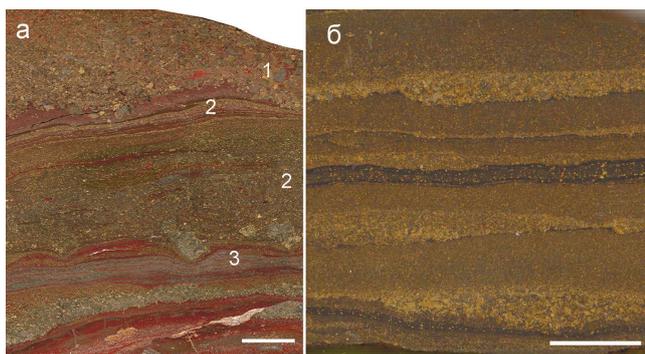


Рис. 3. Фрагменты слоистых пачек на месторождении Яман-Касы.

а – переслаивание сульфидных турбидитов (1) с прослоями гематит-халькопиритовых диагенов (2) и госсанитов (3); б – переслаивание сфалерит-халькопиритовых диагенов с хлоритолитами (черное), насыщенными халькопиритом.

Полированные штуфы. Масштаб 1 см.

Fig. 3. Fragments of layered members of the Yaman-Kasy deposit.

а – intercalation of sulfide turbidites (1) with layers of hematite-chalcopyrite diagenites (2) and gossanites (3); б – intercalation of sphalerite-chalcopyrite diagenites with chloritoides (black) saturated with chalcopyrite.

Polished samples. Scale bar is 1 cm.

с хлоритолитами в составе ритмично-слоистой пачки мощностью 4 м на южной выклинке рудной залежи. Среди второстепенных и редких минералов в рудных диагенидах установлены аутигенные галенит, алтаит, гессит, теллуриовисмутит, самородные теллур, золото и сурьма, пирротин, калаверит, арсенопирит, магнетит и борнит (Maslennikov et al., 2019). Нами в диагенидах обнаружены фосфаты, сульфопосфаты надгруппы алунита с переменным соотношением Са и Рb, примесями Si, К и Ва.

### Позиция минералов в составе рудных диагенов

Изученные образцы представляют собой чередование мелкообломочных сульфидных песчаников с прослоями диагенов, госсанитов или хлоритолитов (рис. 3). Слои сульфидных песчаников в подошве сложены обломками пирита, марказита, халькопирита и сфалерита. В их кровле возрастает объем псевдоморфного халькопирита, заместившего обломки руд, гематита, эвгдральных кристаллов и фрамбоидов пирита (рис. 3а). В диагенидах, чередующихся с госсанитами, преобладают псев-

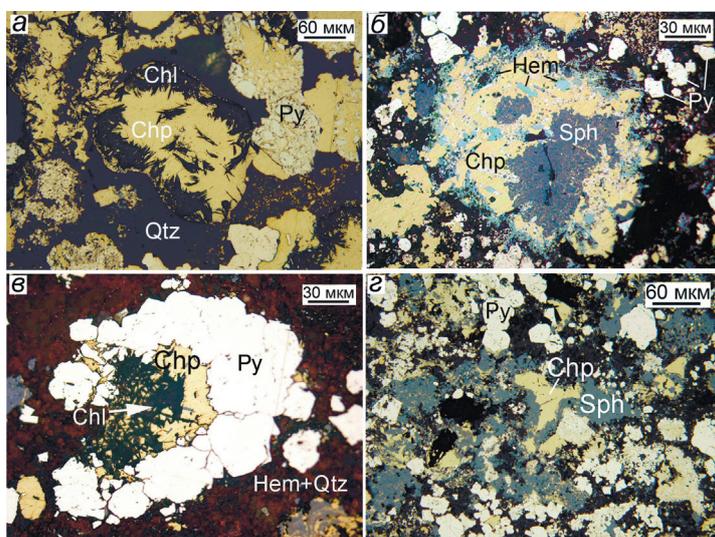


Рис. 4. Структуры минеральных сростаний гематит-халькопиритовых (а-в) и сфалерит-халькопиритовых (г) диагенов.

а, б – псевдоморфный халькопирит (Chp) с реликтами обломочного пирита (Py) и сфалерита (Sph), замещенный хлоритом (Chl), кварцем (Qtz) и кристаллическим гематитом (Hem); в – сростки хлорита в пирит-халькопиритовом агрегате, заключенном в кварц-гематитовой матрице; г – замещение псевдоморфного халькопирита и кристаллов пирита сфалеритом.

Отраженный свет.

Fig. 4. Textures of mineral aggregates in hematite-chalcopyrite (а-в) and sphalerite-chalcopyrite (г) diagenites.

а, б – pseudomorphic chalcopyrite (Chp) with relics of clastic pyrite (Py) and sphalerite (Sph) replaced by chlorite (Chl), quartz (Qtz) and crystalline hematite (Hem); в – intergrowths of chlorite in pyrite-chalcopyrite aggregate enclosed in quartz-hematite matrix; г – replacement of pseudomorphic chalcopyrite and pyrite crystals by sphalerite.

Reflected light.

доморфный халькопирит и кристаллический тонкопластинчатый гематит, в меньшем количестве присутствует эвгедральный пирит, сфалерит, хлорит и кварц (рис. 4а-в). Прослойки госсанитов обогащены гематитом и кварцем, которые интенсивно замещают псевдоморфный халькопирит и сфалерит. В гематите содержатся реликтовые включения пирита. Во втором типе диагенитов, ассоциирующих с хлоритолитами (рис. 3б), псевдоморфный халькопирит и кристаллы пирита замещаются сфалеритом (рис. 4г). Нерудные минералы представлены хлоритом, кварцем и баритом. К редким аутигенным рудным минералам относятся галенит, самородное золото и теннантит в виде включений до 10 мкм и прожилков в сфалерит-халькопиритовых и пирит-халькопиритовых агрегатах.

Минералы надгруппы алуниита обнаружены в обоих типах диагенитов. В гематит-халькопиритовых разновидностях найдены минералы с преобладанием Р над S и переменным соотношением Рb и Са, которые по преобладающему миналу можно формально отнести к гинсдалиту, крадаллиту и плюмбогуммиту. В сфалерит-халькопиритовых диагенитах для минералов надгруппы алуниита характерно преобладание S над Р и значительное присутствие К, что позволяет формально отнести их к гинсдалиту и алунииту.

Гинсдалит широко развит в гематит-халькопиритовых диагенитах в виде сфероидов размером 2–3 мкм, которые располагаются в интерстициях халькопиритовых или халькопирит-сфалеритовых агрегатов, заполненных хлоритом и игольчатым гематитом (рис. 5а–в). В этой же ассоциации обнаружены крадаллит и плюмбогуммит, которые микроскопически неотличимы от гинсдалита. На границе между сфалеритом и замещающим его халькопиритом сосредоточены редкие мелкие (2–3 мкм) включения алтаита и галенита (рис. 5в). Цементирующей матрицей для сульфидов является кварц в тонком срастании с красно-бурым гематитом, содержащем реликты кристаллического гематита. Кристаллический гематит замещает все минералы, включая и гинсдалит (рис. 5а). Более крупные сфероиды гинсдалита (около 20 мкм) обладают радиально-лучистым строением и приурочены к скелетным кристаллам пирита или центральным частям сфалеритовых агрегатов (рис. 5г–д) в кварце. Кварц корродирует сульфиды и нарастает на агрегаты гинсдалита. Вокруг халькопирит-пиритовых агрегатов в кварцевой матрице отмечаются крупные скопления (до 0.2 мм) псевдоморфного

гинсдалита с едва различимым радиально-лучистым строением (рис. 5е). Эти скопления содержат реликтовые включения халькопирита, который, в свою очередь, заместил обломки радиально-лучистого марказита. В единственном случае обнаружен кристаллоподобный сросток плюмбогуммита и крадаллита (рис. 5ж), который рассекается кварцевым прожилком. Здесь же в нерудной матрице установлен редкий апатит в виде зерен размером до 10 мкм (рис. 5ж).

Гинсдалит в сфалерит-халькопиритовых диагенитах встречается реже. Его сфероиды размером 2–12 мкм установлены в барит-кварц-хлоритовой матрице (рис. 5з). Более крупные сфероиды характеризуются концентрически-зональным строением и сложены двумя фазами с разными оптическими характеристиками: яркими мелкими (2 мкм) зернами гинсдалита, образующими цепочки по внешнему контуру сфероидов и сцементированными более темными агрегатами алуниита. Алуниит также широко распространен в нерудной матрице в виде ангедральных агрегатов в ассоциации с кварцем и хлоритом. На отдельных участках просматривается сфероидальное строение его агрегатов с размером отдельных сфероидов 2–3 мкм. Агрегаты игольчатых кристаллов (3–5 мкм) гинсдалита также установлены в ассоциации с кварцем (рис. 5и). Как и сульфиды, минерал замещается кварцем.

### Химический состав минералов

Сфероиды гинсдалита в обоих типах диагенитов характеризуется вариациями содержаний, в первую очередь, основных элементов (табл., ан. 6–13 и 14–15, соответственно). Содержание РbО заметно выше (19.28–22.58 мас. %) в сфероидах из гематит-халькопиритовых диагенитов. Тонкопластинчатые агрегаты гинсдалита из сфалерит-халькопиритовых диагенитов накапливают РbО (22.97–23.56 мас. %) (табл., ан. 16–19), относительно сфероидов как из сфалерит-халькопиритовых, так и гематит-халькопиритовых диагенитов.

Гинсдалит содержит примеси К, Са, Ва, Zn и Cu, которые характерны также для плюмбогуммита и крадаллита (табл.). Содержания  $K_2O$ , ZnO и ВаО выше в гинсдалите из сфалерит-халькопиритовых диагенитов (табл., ан. 14–19), тогда как в составе минерала из гематит-халькопиритовых диагенитов накапливаются СаО,  $Fe_2O_3$  и CuO (табл., ан. 6–19).

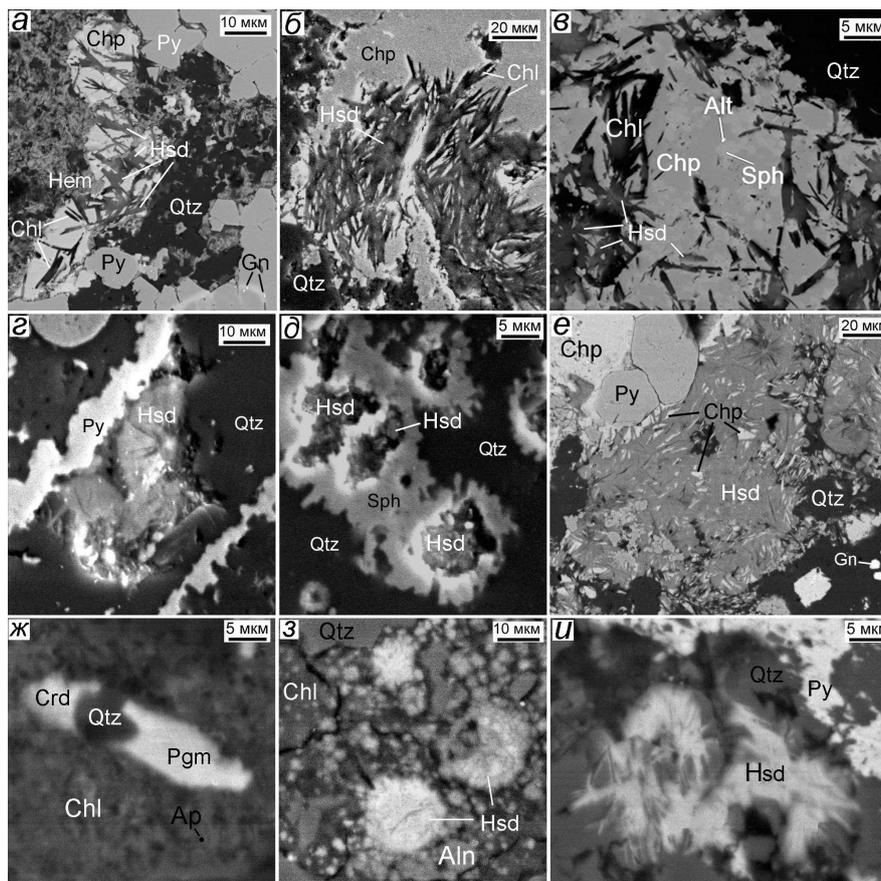


Рис. 5. Морфология и ассоциации минералов надгруппы алуниита в гематит-халькопиритовых (а-ж) и халькопирит-сфалеритовых (з-и) диагенитах.

а-в – гинсдалит (Hsd) в радиальных сростках хлорита (Chl), заместившего халькопиритовые (Chp) и сфалерит-халькопиритовые (Sph-Chp) агрегаты; г – радиально-лучистый гинсдалит в ассоциации с пиритом (Py) и кварцем (Qtz); д – комковатый гинсдалит в центральных частях сфалеритовых агрегатов; е – крупные агрегаты радиально-лучистого гинсдалита с реликтовыми включениями халькопирита в кварце и редкими включениями галенита (Gn); ж – кристаллоподобный агрегат плюмбогуммита (Pgm) и крадаллита (Crd) в хлорите; з – неоднородные сфероиды гинсдалита и алуниита (Aln) в кварц-хлоритовом матриксе; и – волокнистые агрегаты гинсдалита в кварце, который замещает пирит.

Hem – гематит, Alt – алтаит, Ap – апатит. СЭМ-фото.

Fig. 5. Morphology and assemblages of minerals of the alunite supergroup in hematite-chalcopyrite (a-ж) and chalcopyrite-sphalerite (з-и) diagenites.

а-в – hindsdalite (Hsd) in radial chlorite (Chl), which replaces chalcopyrite (Chp) and sphalerite-chalcopyrite (Sph-Chp) aggregates; г – radial hindsdalite in assemblage with pyrite (Py) and quartz (Qtz); д – lumpy hindsdalite in central parts of sphalerite aggregates; е – large aggregates of radial hindsdalite with relict inclusions of chalcopyrite in quartz and rare inclusions of galena (Gn); ж – crystal-like aggregate of plumbogummite and crandallite (Crd) in chlorite; з – heterogeneous spheroids of hindsdalite and alunite (Aln) in quartz-chlorite matrix; и – fibrous hindsdalite (Hsd) aggregates in quartz, which replaces pyrite.

Hem – hematite, Alt – altaite, Ap – apatite. SEM photo.

### Обсуждение результатов и выводы

Алуниит содержит (мас. %): 5.23–9.45  $P_2O_5$ , 2.99–3.38 BaO, 1.15–10.66 PbO, 2.47–4.68  $SiO_2$ , а также 0.48–0.91 ZnO (табл.). Химический состав крадаллита характеризуется высокими содержаниями PbO (10.76–30.04 мас.%) (табл.).

Проведенные исследования позволили рассмотреть места локализации минералов подгруппы алуниита в продуктах субмаринного окисления обломочных руд колчеданного месторождения Яман-Касы, их морфологические и геохимические особенности.

Химический состав минералов надгруппы алунита, мас. %  
 Chemical composition of minerals of the alunite supergroup, wt. %

Таблица

Table

№ п/п	Номер анализа	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	ZnO	BaO	PbO	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O*	Сумма*
Крандаллит														
1	18372b	27.40	16.46	17.42	0.28	4.59	5.10	3.38	0.39	0.34	17.29	–	11.27	103.98
2	18371e	30.10	13.4	19.81	0.68	7.03	2.21	1.17	2.51	–	10.76	–	11.30	99.00
3	1842c	17.24	4.65	17.26	–	8.77	9.94	–	0.94	0.08	30.04	2.94	9.19	101.05
Плюмбогуммит														
4	1842a	18.04	6.10	16.93	–	6.78	9.25	–	0.61	–	28.69	2.41	9.24	98.05
5	1842b	19.58	5.59	16.01	–	4.15	8.56	–	0.93	0.05	33.05	2.50	8.79	99.21
Гинсдалит														
6	1836b	23.70	16.48	14.08	0.73	3.80	3.93	2.12	–	1.02	20.23	–	9.99	96.08
7	1836c	23.28	16.90	13.55	0.94	3.99	3.82	1.69	–	0.49	20.70	–	9.91	95.27
8	1836d	23.29	14.60	14.33	0.67	3.52	4.85	2.49	0.49	0.95	19.28	–	9.56	94.03
9	1836f	25.26	18.53	11.38	1.27	3.89	2.89	0.70	0.26	1.27	20.50	–	9.54	95.49
10	1837a	26.02	13.58	14.87	0.75	3.98	1.98	0.98	0.16	0.92	21.52	–	9.47	94.23
11	1837b	24.96	16.46	12.36	0.73	3.38	2.78	1.25	0.37	0.94	21.12	–	9.33	93.68
12	1837f	24.65	16.84	11.79	1.04	3.40	2.97	1.32	0.28	1.18	22.58	–	9.52	94.95
13	1837g	26.29	17.62	12.00	1.28	2.94	1.47	0.35	–	0.93	22.55	–	9.64	90.09
14	1838a	26.55	18.76	11.48	2.22	2.33	1.83	–	0.99	2.44	13.85	–	10.26	94.88
15	1838b	28.42	18.49	13.31	2.06	2.09	2.36	–	0.89	2.41	14.59	–	11.65	96.55
16	1839e	25.53	14.15	13.40	0.79	2.11	2.32	–	0.90	1.44	23.56	–	9.08	93.28
17	1839a	26.68	15.55	12.19	1.31	2.11	1.74	0.91	0.90	1.60	23.01	–	9.01	95.01
18	1839b	26.39	14.35	12.55	0.91	2.06	1.81	–	0.88	1.68	22.97	–	8.81	92.41
19	1839d	26.48	14.76	12.93	0.96	2.09	1.70	1.08	0.77	1.57	23.18	–	8.61	93.38
Алунит														
20	1838c	29.81	36.23	5.23	6.35	0.93	1.94	–	0.48	3.26	1.15	2.47	13.29	101.14
21	1838e	29.82	30.34	7.16	5.92	1.13	1.44	–	0.91	3.38	5.34	4.68	13.36	103.48
22	1838d	27.63	24.13	9.45	3.65	1.68	1.21	–	0.68	2.99	10.66	2.82	11.30	99.00
№ п/п	№ ан.	Кристаллохимические формулы минералов												
1	18371e	$(Ca_{0.60}Pb_{0.23}K_{0.07})_{\Sigma 0.90}(Al_{2.82}Zn_{0.15}Fe_{0.13}Cu_{0.07})_{\Sigma 3.17}[(PO_4)_{1.33}(SO_4)_{0.67}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{6.00}$												
2	1836b	$(Pb_{0.49}Ca_{0.37}K_{0.08}Ba_{0.04})_{\Sigma 0.98}(Al_{2.51}Fe_{0.27}Cu_{0.15})_{\Sigma 2.92}[(PO_4)_{1.07}(SO_4)_{0.93}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{6.00}$												
3	1836c	$(Pb_{0.51}Ca_{0.39}K_{0.11}Ba_{0.02})_{\Sigma 1.02}(Al_{2.49}Fe_{0.26}Cu_{0.12})_{\Sigma 2.87}[(PO_4)_{1.04}(SO_4)_{0.96}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{6.00}$												
4	1836d	$(Pb_{0.49}Ca_{0.36}K_{0.08}Ba_{0.04})_{\Sigma 0.96}(Al_{2.58}Fe_{0.34}Cu_{0.18}Zn_{0.03})_{\Sigma 3.14}[(PO_4)_{1.14}(SO_4)_{0.86}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{6.00}$												
5	1836f	$(Pb_{0.52}Ca_{0.39}K_{0.15}Ba_{0.05})_{\Sigma 1.11}(Al_{2.80}Fe_{0.20}Cu_{0.05}Zn_{0.02})_{\Sigma 3.08}[(SO_4)_{1.09}(PO_4)_{0.91}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{6.00}$												
6	1837a	$(Pb_{0.55}Ca_{0.41}K_{0.09}Ba_{0.03})_{\Sigma 1.08}(Al_{2.91}Fe_{0.14}Cu_{0.07}Zn_{0.01})_{\Sigma 3.13}[(PO_4)_{1.19}(SO_4)_{0.81}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{6.00}$												
7	1837b	$(Pb_{0.55}Ca_{0.35}K_{0.09}Ba_{0.04})_{\Sigma 1.02}(Al_{2.83}Fe_{0.20}Cu_{0.09}Zn_{0.03})_{\Sigma 3.15}[(PO_4)_{1.01}(SO_4)_{0.99}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{6.00}$												
8	1837f	$(Pb_{0.59}Ca_{0.36}K_{0.13}Ba_{0.05})_{\Sigma 1.12}(Al_{2.83}Fe_{0.22}Cu_{0.10}Zn_{0.02})_{\Sigma 3.17}[(SO_4)_{1.03}(PO_4)_{0.97}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{6.00}$												
9	1837g	$(Pb_{0.57}Ca_{0.30}K_{0.15}Ba_{0.03})_{\Sigma 1.06}(Al_{2.92}Fe_{0.10}Cu_{0.03})_{\Sigma 3.05}[(SO_4)_{1.04}(PO_4)_{0.96}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{6.00}$												
10	1838a	$(Pb_{0.35}K_{0.26}Ca_{0.23}Ba_{0.09})_{\Sigma 0.93}(Al_{2.92}Fe_{0.13}Zn_{0.07})_{\Sigma 3.11}[(SO_4)_{1.09}(PO_4)_{0.91}]_{\Sigma 2.00}(OH)_{6.00}$												
11	1838b	$(Pb_{0.34}K_{0.23}Ca_{0.20}Ba_{0.08})_{\Sigma 0.90}(Al_{2.93}Fe_{0.16}Zn_{0.06})_{\Sigma 3.10}[(SO_4)_{1.01}(PO_4)_{0.99}]_{\Sigma 2.00}OH_{6.00}$												
12	1838d	$(K_{0.36}Pb_{0.22}Ca_{0.14}Ba_{0.09})_{\Sigma 0.80}(Al_{2.51}Fe_{0.07}Zn_{0.04})_{\Sigma 2.60}[(SiO_2)_{0.22}(PO_4)_{0.62}(SO_4)_{1.17}]_{\Sigma 2.00}OH_{6.00}$												

Примечание. Анализы 1–2 и 3–22 выполнены на приборах Tescan Vega 3 и РЭММА–202М, соответственно. Прочерк – элемент не обнаружен. Кристаллохимические формулы рассчитаны на сумму анионов равную 2. \*Содержание H<sub>2</sub>O – по стехиометрии, сумма – с учетом H<sub>2</sub>O\*.

Note. Analyses 1–2 and 3–22 are carried out on a Tescan Vega 3 and РЭММА–202 M SEM, respectively. Dash – not determined. The formulas are recalculated to anion sum of 2. \* H<sub>2</sub>O content is based on stoichiometry and the total takes into account H<sub>2</sub>O\*.

Текстурно-структурные и морфологические особенности. Минералы обнаружены в тонкослоистых гематит-халькопиритовых и сфалерит-халькопиритовых диагенитах, в составе которых аутигенные сульфидные минералов преобладают над обломками пер-

вичных руд (Сафина, Масленников, 2009). Обильный гинсдалит, а также плюмбогуммит, алунит и крандаллит в изученных образцах диагенитов обнаружены 1) в ассоциации с аутигенными сульфидными минералами, хлоритом, гематитом и кварцем и 2) в кварц-хлоритовой матрице.

Судя по взаимоотношению минералов в гематит-халькопиритовых диагенитах предполагается, что гинсдалит образовался раньше гематита и кварца, но практически одновременно с хлоритом, который интенсивно корродирует псевдоморфный халькопирит и, в меньшей степени, сфалерит и пирит. Сходное замещение обломков халькопирита железисто-силикатными фазами (в частности, гизингеритом) обнаружено в сульфидных песках поля ТАГ, Срединно-Атлантический хребет (Аюпова и др., 2008). Распространены также псевдоморфозы гинсдалита по халькопириту, который в условиях диагенетического преобразования рудокластиков заместил обломки пирита и марказита.

В сфалерит-халькопиритовых диагенитах, ассоциирующих с хлоритолитами, гематит отсутствует, замещение сульфидов хлоритом не наблюдается, а гинсдаллит ассоциирует с хлоритом, кварцем и баритом в матриксе. Минералогической особенностью этих диагенитов является присутствие сростков гинсдалита и алуниита, в которых алуниит замещает гинсдалит, а также широкое распространение алуниита в кварц-хлоритовой матрице наряду с апатитом.

Общей чертой для минералов надгруппы алуниита является их тесная ассоциация с хлоритом. В гематит-халькопиритовых диагенитах в наиболее крупных сфероидеах гинсдалита просматривается радиально-лучистое строение, в сфалерит-халькопиритовых – концентрически-зональное.

*Геохимические особенности диагенитов.* Проведенные исследования позволили установить, что свинцовые (гинсдалит и плюмбогуммит) и кальциевые (крандаллит) разновидности минералов надгруппы алуниита преобладают в гематитсодержащих

диагенитах, тогда как калиевые (алуниит) – в сфалерит-халькопиритовых, ассоциирующих с хлоритолитами. На двойных диаграммах отображено накопление  $PbO$ ,  $P_2O_5$  и  $CaO$  в гематит-халькопиритовых, а  $K_2O$  и  $SO_3$  – в сфалерит-халькопиритовых диагенитах (рис. 6).

Все обнаруженные минералы надгруппы алуниита содержат существенную примесь Pb и P (алуниит и крандаллит), Ca (за исключением крандаллита), K (за исключением алуниита), Fe, Cu, Zn, Ba и Si (все минералы). Катионный состав минералов отражает состав окружающей матрицы. В большей степени это проявлено для гематит-халькопиритовых диагенитов, где не установлено зависимости между двумя группами катионов (рис. 7). Медь, Zn и Fe могут быть заимствованы из халькопирита, пирита или гематита, повышенные концентрации Ca, K, Ba и Al обязаны микровросткам хлорита, апатита или кварца.

Источником Pb, а также Cu и Zn для формирования минералов служили рудокласты с обильными включениями галенита, Pb-содержащих теллуридов и сульфосолей. Окислительные процессы в условиях гальмиролиза приводили к их растворению и высвобождению элементов. Обломки барита служили источником примеси Ba в изученных минералах. Фосфор и другие породообразующие элементы являются продуктами разложения примесного гиадокластического материала, а также органического вещества (Масленников, 1999). В условиях диагенеза формировались новые минеральные ассоциации с халькопиритом, сфалеритом, пиритом, гематитом, галенитом и другими редкими минералами. Для стадии катагенетического преобразования осадка характерно замещение сульфидов хлоритом или серицитом (Япаскерт, 1999).

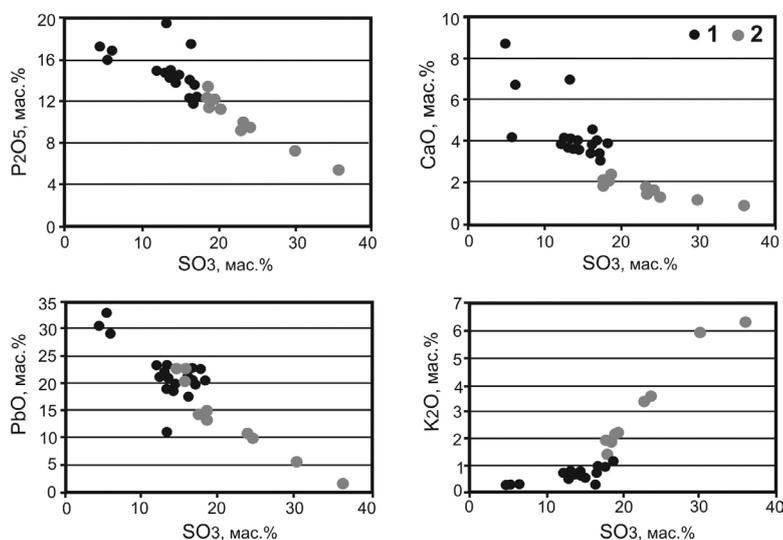
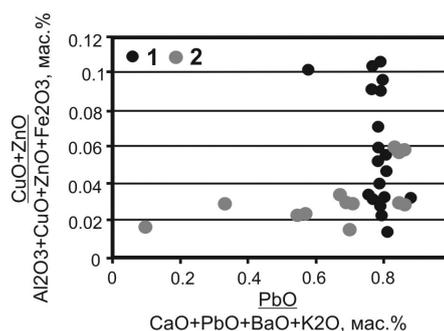


Рис. 6. Особенности химического состава минералов надгруппы алуниита в гематит-халькопиритовых (1) и сфалерит-халькопиритовых (2) диагенитах месторождения Яман-Касы.

Fig. 6. Features of chemical composition of minerals of the alunite supergroup in the hematite-chalcopyrite (1) and sphalerite-chalcopyrite (2) diagenites of the Yaman-Kasy deposit.

Рис. 7. Соотношение двух групп катионов в минералах надгруппы алунита в гематит-халькопиритовых (1) и сфалерит-халькопиритовых (2) диагенитах месторождения Яман-Касы.

Fig. 7. Correlation between two cation groups in minerals of the alunite supergroup in the hematite-chalcocopyrite (1) and sphalerite-chalcocopyrite (2) diagenites of the Yaman-Kasy deposit.



Сопоставление с зоной гипергенного окисления. В зоне гипергенного окисления колчеданных месторождений Южного Урала минералы подгруппы алунита находятся в бурых железняках и интенсивно ожежененных вулканических породах (Новоселов, 2000; Белогуб, 2010; Блинов, 2015). Морфология минералов различная, включая и сфероиды, установленные в зоне субмаринного гипергенеза. Минеральные ассоциации в продуктах субмаринного преобразования обломочных руд резко отличаются, но имеют и сходства с таковыми в зонах гипергенного окисления колчеданных и колчеданно-полиметаллических руд, где, например, плюмбогуммит и крандаллит ассоциируют с другими минералами группы алунита, а также ярозита, фосфатами (пироморфит), сульфатами (барит, англезит), оксидами и гидроксидами железа (гетит, гематит) и карбонатами (церуссит).

Находки минералов надгруппы алунита характерны и для зоны гипергенного окисления месторождения Яман-Касы, где наиболее распространенным минералом является ярозит (сульфат К) в ассоциации с обильным галенитом (Трофимов, 1994). Значительные массы ярозита также встречены на Блявинском колчеданном месторождении, которое располагается в непосредственной близости от месторождения Яман-Касы. Минерал сохранился в зоне окисления под железной шляпой, представленной гидрогоематитом и гематитом.

Таким образом, в продуктах субмаринного окисления обломочных колчеданных руд, в отличие от зоны континентального гипергенеза, минералы надгруппы алунита концентрируются в ассоциации с диа- и катагенетическими сульфидными и нерудными минералами; отсутствуют типичные минеральные ассоциации, характерные для зон континентального гипергенеза; химический состав минералов отражает особенности состава исходных рудокластов и цементирующего матрикса. Ранее в сульфидно-гематитовых субмаринных ас-

социациях колчеданных месторождений были известны находки Р-содержащих апатита, монацита и плюмбогуммита (Аюпова, Масленников, 2005; Сафина, Котляров, 2010). Обнаружение фосфатов и сульфопосфатов надгруппы алунита дополняет эти данные и расширяет сведения о местах их локализации в колчеданных месторождениях.

Авторы благодарны рецензенту Ю.В. Ерохину и редакторам журнала за конструктивные замечания, позволившие улучшить первоначальный вариант статьи. Исследования выполнены в рамках государственной темы № АААА-А19-119061790049-3.

## Литература

- Аюпова Н.Р., Масленников В.В. (2005) Гальмиролититы Узельгинского колчеданноносного поля (Южный Урал). Миасс, УрО РАН, 199 с.
- Аюпова Н.Р., Сафина Н.П., Масленников В.В., Богданов Ю.А. (2008) Элементы-примеси в продуктах полного окисления сульфидов в современных и древних металлоносных отложениях. *Уральский минералогический сборник № 15*. Миасс–Екатеринбург, УрО РАН, 90–99.
- Белогуб Е.В. (2010) Минералогия гипергенеза сульфидных месторождений Южного Урала. *Материалы XI Съезда Российского минералогического общества «Современная минералогия: от теории к практике»*, Санкт-Петербург, 142–144.
- Блинов И.А. (2015) Самородные металлы, селениды, галогениды и ассоциирующие минералы из бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений (Южный Урал). *Литосфера*, (1), 65–74.
- 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., Шадлун Т.Н., Масленников В.В., Бортников Н.С. (1995) Сульфидная залежь Яман-Касы (Южный Урал) – руины древнего «черного курильщика» на дне Уральского палеоокеана. *Геология рудных месторождений*, 37(6), 511–529.

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

**Масленникова С.П., Масленников В.В.** (2007) Сульфидные трубы палеозойских «черных курильщиков» (на примере Урала). Екатеринбург, УрО РАН, 2007. 317 с.

**Новоселов К.А.** (2000) Зоны окисления над слепыми колчеданными залежами Александринского и западно-Озерного месторождений (Южный Урал). Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук, Санкт-Петербург, 16 с.

**Руженцев С.В.** (1976) Краевые офиолитовые аллохтоны: Тектоническая природа и структурное положение. Москва, Труды ГИН АН СССР, 283, 170 с.

**Сафина Н.П., Котляров В.А.** (2010) Плюмбогуммит в продуктах субмаринного гипергенеза колчеданных руд Яман-Касинского месторождения (Южный Урал). *Материалы XI Съезда Российского минералогического общества «Современная минералогия: от теории к практике»*, Санкт-Петербург, 259–261.

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

**Теленков О.С., Масленников В.В.** (1995) Автоматизированная экспертная система типизации кремнисто-железистых отложений палеогидротермальных полей Южного Урала. Миасс, ИМин УрО РАН, 200 с.

**Трофимов О.В.** (1994) Первые данные о зоне окисления колчеданного месторождения Яман-Касы. *Уральский минералогический сборник № 3*. Миасс, ИМин УрО РАН, 150–154.

**Япаскурт О.В.** (1999) Предметаморфические изменения осадочных пород в стратосфере. Процессы и факторы. Москва, ГЕОС, 260 с.

**Яхонтова Л.К., Грудев А.П.** (1987) Минералогия окисленных руд: справочное пособие. Москва, Недра, 198 с.

**Koski R.A.** (2012) Supergene ore and gangue characteristics in volcanogenic massive sulfide occurrence model. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–C, 12, 6 p.

**Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P., Tessalina S.G.** (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, 3, 150.

**Pirajno F., Burlow R., Huston D.L.** (2010) The Magellan Pb deposit, Western Australia; a new category within the class of supergene non-sulphide mineral systems. *Ore Geology Reviews*, 37(2), 101–113.

## References

**Ayupova N.R., Maslennikov V.V.** (2005) [Halmirolithites of the Uzelga of massive sulphide-bearing fields (South Urals)]. Miass, UrO RAN, 199 p. (in Russian)

**Ayupova N.R., Safina N.P., Maslennikov V.V., Bogdanov Yu.A.** (2008) [Trace elements in products of full oxidation of sulfides in modern and ancient metal-bearing deposits]. *Ural'skiy mineralogicheskiy sbornik № 15 [Urals Mineralogical Collection no. 15]*. Miass–Yekaterinburg, UrO RAN, 90–99. (in Russian)

**Belogub E.V.** (2010) Mineralogy of supergenesis of Southern Urals sulfide deposits. *Materialy II s'ezda Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva «Sovremennaya mineralogiya: ot teorii k praktike» [Proceedings of the XI Congress of the Russian Mineralogical Society «Modern mineralogy: from theory to practice»]*, St. Petersburg, 142–144. (in Russian)

**Blinov I.A.** (2015) [Native metals, selenides, halides and associated minerals from brown iron ore of the Amur and Verkhnyaya Arsha deposits (South Ural)]. *Litosfera [Lithosphere]*, (1), 65–74. (in Russian)

**Koski R.A.** (2012) Supergene ore and gangue characteristics in volcanogenic massive sulfide occurrence model. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–C, 12, 6 p.

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

**Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P., Tessalina, S.G.** (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, 3, 150.

**Maslennikov V.V., Maslennikova S.P.** (2007) [Paleozoic black smoker sulfide chimney (after the example of Urals)]. Yekaterinburg, UrO RAN, 317 p. (in Russian)

**Novoselov K.A.** (2000) [Oxidation zones over blind Aleksandrinskoe and Zapadno-Ozernoe massive sulfide deposits (South Urals)]. Abstracts of PhD thesis, St. Petersburg, 18 p. (in Russian)

**Pirajno F., Burlow R., Huston D.L.** (2010) The Magellan Pb deposit, Western Australia; a new category within the class of supergene non-sulphide mineral systems. *Ore Geology Reviews*, 37(2), 101–113.

**Ruzhentsev S.V.** (1976) [The marginal ophiolite allochthons: Tectonic nature and structural positions]. Moscow, Trudy GIN AN SSSR, 283, 170 p. (in Russian)

**Safina N.P., Kotlyarov V.A.** (2010) [Plumbogummit in the products of submarine hypergenesis of pyrite ores of the Yaman-Kassinsky deposit (South Ural)]. *Materialy II s'ezda Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva «Sovremennaya mineralogiya: ot teorii k praktike» [Proceedings of the XI Congress of the Russian*

*Mineralogical Society «Modern mineralogy: from theory to practice»*. St. Petersburg, 259–261. (in Russian)

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

**Telenkov O.S., Maslennikov V.V.** (1995) [Automatic expert system for typification of siliceous-ferruginous rocks in paleohydrothermal fields of the Southern Urals]. Miass, IMin UrO RAN, 200 p. (in Russian).

**Trofimov O.V.** (1994) [First data on oxidation zone of the Yaman-Kasy massive sulfide deposit]. *Ural'skiy mineralogicheskiy sbornik № 3 [Urals Mineralogical Collection no. 3]*. Miass, IMin UrO RAN, 150–154. (in Russian)

**Yakhontova L.K., Grudev A.P.** (1987) [Mineralogy of oxidized ores: a reference guide]. Moscow, Nedra, 198 p. (in Russian).

**Yapaskurt O.V.** (1999) [Premetamorphic alteration of sedimentary rocks in the stratosphere. Processes and factors]. Moscow, GEOS, 260 p. (in Russian).

**Zaykov V.V., Maslennikov V.V., Zaykova E.V., Herrington R.** (2001) [Ore-formation and ore-facies analysis of massive sulfide deposits of the Ural paleocean]. Miass, IMin UrO RAN, 315 p. (in Russian).

**Zaykov V.V., Shadlun T.N., Maslennikov V.V., Bortnikov N.S.** (1995) [The Yaman-Kasysulfide deposit (South Urals) as ruins of ancient «black smoker» at the bottom of the Uralian paleocean]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy [Geology of Ore Deposits]*, **37**(6), 511–529. (in Russian).

*Статья поступила в редакцию 23 декабря 2019 г.*