УДК 549.324.31:553.411.071

#### DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-2-327-336

# Золото и другие элементы-примеси в пирите Березовского месторождения, Средний Урал

# © 2019 г. Н. В. Сидорова, И. В. Викентьев, В. Д. Абрамова, Е. В. Ковальчук

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), 119017, Москва, Старомонетный пер., 35, e-mail: nsidorova989@mail.ru Поступила в редакцию 19.10.2018 г., принята к печати 21.11.2018 г.

Объект исследования. С помощью современных методов исследовались кристаллы пирита – одного из главных минералов-концентраторов золота на Березовском месторождении. Материалы и методы. Материал для анализа был отобран из лестничных сульфидно-кварцевых жил и сопутствующих им березитов Ильинской, Первопавловской, Второпавловской даек Березовского месторождения. Руды были изучены с помощью оптической микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также (в основном пирит) методом LA-ICP-MS. Помимо пирита изучались блеклая руда, галенит и редко встречающиеся айкинит, козалит, тетрадимит, цумоит. Результаты. По данным точечного и профильного анализа, а также картирования по площади зерна, основными элементами-примесями являются Co, Ni и As, их распределение имеет зональный характер с тенденцией увеличения количества Со и Ni и уменьшения As к центру зерен. Сu, Zn и Pb отмечены в пирите в виде микровростков их сульфидов и как равномерно распределенная примесь. В поздней генерации пирита Первопавловской дайки установлена золотоносность с зональным распределением Аи в количестве до 22 г/т. Для золотоносной разновидности пирита характерно аномально низкое содержание Со и Ni и повышенное содержание Аѕ (до 8000 г/т). Выводы. Общий характер распределения основных элементов-примесей в пирите Ильинской, Второпавловской и Первопавловской даек свидетельствует о сходных условиях его кристаллизации. Наличие в лестничных жилах Первопавловской дайки поздней генерации пирита с тонкодисперсным золотом указывает на неоднородное распределение золотой минерализации, вероятно обусловленной ее многостадийностью, и может быть индикатором концентрационных рудных столбов, но это требует дополнительного изучения.

Ключевые слова: сульфидно-кварцевая жила, пирит, тонкодисперсное золото, зональное распределение, LA-ICP-MS, Березовское месторождение

# Gold and other impurity elements in pyrite from the Berezovskoe deposit in the Middle Urals

### Nina V. Sidorova, Il'ya V. Vikent'ev, Vera D. Abramova, Elena V. Koval'chuk

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences (IGEM RAS), 35 Staromonetny lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: nsidorova989@mail.ru

Received 19.10.2018, accepted 21.11.2018

Research subject. In this work, we investigated the crystals of pyrite, one of the key gold-bearing minerals, from the Berezovskoe (the Middle Urals) deposit using modern research approaches. Materials and methods. Samples for the analysis were collected from the ladder sulphide-quartz veins and related berezites in the Ilinskaya, Pervopavlovsk and Vtoropavlovsk dykes of the Berezovskoe deposit. The ores were studied using the methods of optical microscopy, X-ray microanalysis (PCMA), scanning electron microscopy (SEM) and LA-ICP-MS. The latter method was largely used to examine pyrite. Along with pyrite, the materials under study included faded ore, galena, and such rare occurring minerals as aikinite, cosalite, tetradymite and tsumoite. Results. According to the point and profile analysis, as well as grain mapping, the main impurity elements in the studied samples are found to be Co, Ni and As. The distribution of these elements has shown a zonal character: the amounts of Co and Ni tend to increase and that of As tends to decrease towards the grain centre. In the pyrite samples, Cu, Zn and Pb occur either in the form of their sulphide micro-inclusions or as evenly distributed admixtures. The pyritic ore of later generations in the Pervopavlovsk dyke is established to contain gold in amounts of up to 22 g/t, with Au being zonally distributed. The goldbearing variety of pyrite is characterized by abnormally low contents of Co and Ni, as well as by an increased content of As (up to 8000 g/t). Conclusion. A common character of the distribution of main impurity elements in the pyritic ores in the studied dikes indicates similar conditions of their crystallization. The presence of late-generation pyrite with fine gold in the Pervopavlovsk dike evidences to a heterogeneous distribution of gold mineralization therein, likely due to the multistage character of the latter. This may also be an indicator of the concentration of ore columns, which fact requires further elucidation.

Keywords: sulphide-quartz vein, gold-bearing pyrite, zonal distribution, invisible gold, Berezovskoe deposit

For citation: Sidorova N.V., Vikent'ev I.V., Abramova V.D., Koval'chuk E.V. (2019) Gold and other impurity elements in pyrite from the Berezovskoe deposit in the Middle Urals. *Litosfera*, **19**(2), 327-336. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-2-327-336

Для цитирования: Сидорова Н.В., Викентьев И.В., Абрамова В.Д., Ковальчук Е.В. (2019) Золото и другие элементы-примеси в пирите Березовского месторождения, Средний Урал. *Литосфера*, **19**(2), 327-336. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-2-327-336

#### Acknowledgements

We thank to Max S. Nickolsky (SEM), and geologists Aleftina N. Troshkina and Yaroslav S. Maksimov for assistant in collecting the stone material.

The study was supported by the Russian Scientific Foundation (project No. 14-17-00693-P).

#### ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерным способом отбора пробы (LA-ICP-MS) является прецизионным методом, обладающим высокой чувствительностью определения компонентов и большим спектром возможностей, что в совокупности с простой подготовкой пробы делает его весьма перспективным для анализа различных минералов. Метод хорошо зарекомендовал себя при определении элементов-примесей в сульфидах [Watling et al., 1995; Large et al., 2009; Danyushevsky et al., 2011; Cook et al., 2013]. Одним из важнейших его преимуществ является низкий предел обнаружения содержаний Аи (0.005-0.03 г/т) при широкой доступности метода не только за рубежом, но теперь и в России. Для золоторудных объектов пирит является наиболее информативным, поскольку он имеет широкое распространение, является важнейшим минералом-носителем золота, включая субмикроскопическое ("невидимое") золото [Springer, 1983; Таусон и др., 1998; Викентьев, 2015], и его состав признан одним из важнейших индикаторов рудообразующих условий [Прохоров, 1970; Thomas et al., 2011; Викентьев и др., 2016; Tardani et al., 2017]. Основная цель исследования пирита Березовского месторождения с помощью LA-ICP-MS – оценить содержание микрокомпонентов и их распределение (для идиоморфных кристаллов), сравнить поведение микропримесей в пирите кварцевых жил в ранних и поздних дайках.

Березовское золоторудное месторождение на Среднем Урале – классический золоторудный объект кварцевожильного типа, разрабатываемый с 1748 г. Оно расположено в надапикальной части Шарташского интрузива гранодиоритов (С<sub>1-2</sub>) и представляет собой систему многочисленных даек гранитоидов (субмеридиональных и ССВ), локализованных в метаморфизованных (зеленосланцевая фация) вулканогенно-осадочных породах силура, перемежающихся и перекрытых телами серпентинизированных ультрабазитов (рис. 1). Дайки пересечены вкрест простирания кварцевыми жилами и сложены породами нескольких петрографических типов. В пределах Березовского рудного поля в основном по составу выделены 5 серий даек, а преобладающие на месторождении гранитпорфиры отнесены по относительному возрасту к раннему и позднему циклам [Бородаевский, Бородаевская, 1947]. Рудоносные дайки на месторождении обычно имеют субмеридиональное простирание и крутое (65–85°) падение. Золотосодержащими являются сульфидно-кварцевые жилы и их зальбанды. Среди рудных жил выделяют лестничные (полосовые) и "красичные". Первые приурочены к гранитоидным дайкам, березитизированным около жил, вторые залегают в зеленокаменных породах и серпентинитах, лиственитизированных около жил. В рудной зоне отработки дайки секутся большим количеством сульфидно-кварцевых жил, основная масса которых имеет близкое к широтному простирание и крутое (75–85°) южное падение, мощность в среднем составляет 5–7 см, длина жил обычно ограничивается контактами даек [Бородаевский, Бородаевская, 1947; Vikent'eva et al., 2017].

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материал для анализа был отобран из лестничных сульфидно-кварцевых жил и сопутствующих им березитов из Ильинской (гор. 325 м/блок 103-105; 345 м/блок 102-105; 412 м/блок 104-105), Первопавловской (гор. 387 м/блок 115, гор. 364 м/блок 104) и Второпавловской (гор. 364 м/блок 95, 101) даек. Ильинская дайка относится к ранним гранитпорфировым I цикла, Второпавловская – к гранитпорфировым II цикла, Первопавловская – к поздним дайкам плагиогранит-порфиров II цикла. В изученных интервалах дайки характеризуются относительно равномерной насыщенностью жилами, в среднем одна жила на 1-2 м. Их мощность варьирует от 2-3 см (в единичных случаях до 30 см), в среднем около 10 см. Часто жилы имеют сложную морфологию и мощности их не выдержаны. Главный жильный минерал – кварц молочно-белого цвета, массивный, местами содержит пустоты, стенки которых выполнены горным хрусталем и мелкозернистыми сульфидами. Руды были изучены с помощью оптической микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также (в основном пирит) методом LA-ICP-MS.

Содержание сульфидов в жилах иногда доходит до 70 об. %, в среднем 30%; преобладает пирит, который слагает агрегаты от мелко- до гигантозернистых субидиоморфных и идиоморфных кристаллов. Блеклая руда – второй по распространенности рудный минерал лестничных жил, часто выполняет трещины в пиритовых агрегатах, образует тонкие срастания с халькопиритом и галенитом. Реже Элементы-примеси в пирите Березовского месторождения, Средний Урал Impurity elements in pyrite from the Berezovskoe deposit, Middle Urals



**Рис.** 1. Геологическая карта Березовского золоторудного месторождения, по [Рапопорт и др., 1994], с изменениями и дополнениями И.В. Викентьева и О.В. Викентьевой.

1 – метадиабазы (S<sub>1</sub>w<sub>2</sub>); 2 – метабазальты (S<sub>1</sub>w<sub>1</sub>); 3 – метаосадочные породы (S<sub>1</sub>w<sub>1</sub>); 4 – метаосадочные породы (S<sub>1</sub>l<sub>1</sub>); 5 – дайки; 6 – граниты (C<sub>1</sub>) Шарташского массива; 7 – габбро-диабазы (D<sub>2</sub>); 8 – серпентиниты (S<sub>1</sub>); 9 – разрывные нарушения; 10 – шахты: С – Северная, Ю – Южная, Ц – Центральная-Разведочная. Система координат Березовского рудника (сетка через 1 км). На врезке под цифрой 1 показано географическое положение рудного поля.

Fig. 1. Geological map of the Berezovsk gold deposit after [Rapoport et al., 1994], modified by I.V. Vikent'ev and O.V. Vikent'eva.

 $\begin{array}{l} 1-\text{metadiabases} \left(S_1w_2\right)\!; \ 2-\text{metabasalts} \left(S_1w_1\right)\!; \ 3-\text{metasedimentary rocks} \left(S_1w_1\right)\!; \ 4-\text{metasedimentary rocks} \left(S_1l_1\right)\!; \ 5-\text{dykes}\!; \\ 6-\text{granites of Shartash massif} \left(C_1\right)\!; \ 7-\text{gabbro-diabases} \left(D_2\right)\!; \ 8-\text{serpentinites} \left(S_1\right)\!; \ 9-\text{faults}\!; \ 10-\text{shafts}\!: \ C-\text{Northern}, \ IO-\text{Southern}, \ II-\text{Central. Coordinate grid through 1 km corresponds to Berezovsk mine coordinate system. Figure 1 on the inset shows the geographical position of the ore field. \end{array}$ 

в лестничных жилах встречается галенит – отдельные зерна совместно с другими сульфидами и в виде небольших гнезд и скоплений. В жилах Ильинской дайки в срастании с галенитом и халькопиритом, развивающимся по трещинам в пирите, отмечены козалит и айкинит, единичные включения тетрадимита, цумоита. Состав "рудной" части лестничных жил Первопавловской дайки слабо отличается от такового в Ильинской дайке, за исключением большего распространения айкинита, развитого по трещинам в агрегатах пирита. Айкинит слагает включения овальной формы размером до 0.2 мм в пирите, выполняет трещины и цементирует агрегаты пирита, местами образуя срастания с галенитом и халькопиритом, напоминающие структуры распада твердого раствора с появлением мельчайшей вкрапленности (~1 мкм) самородного висмута. Из редких минералов здесь отмечен гессит. Самородное золото в лестничных жилах встречается в виде включений (от 5 до 50 мкм) в пирите, блеклой руде, реже – галените. Распределение рудных минералов в лестничных жилах гнездово-вкрапленное, в призальбандовых областях – часто полосчатое.

Основной анализируемый минерал – пирит. Из сульфидно-кварцевых жил и березитизированных даек отобраны идиоморфные зерна этого минерала преимущественно кубической формы и размером от 0.5 до 2 мм. Они были разделены по размеру, залиты полимерной смолой в шашки и отполированы. В большей части зерен пирита выявлены включения других сульфидов, в основном галенита, блеклой руды и халькопирита, реже – самородного золота и айкинита; они имеют округлую форму, размер не превышает 30 мкм. В кристаллах пирита размером более 1 мм по трещинам развивается блеклая руда в срастании с халькопиритом и самородным золотом. Для микроанализа были выбраны участки зерен пирита без видимых включений.

Образцы были проанализированы в ИГЕМ РАН на квадрупольном масс-спектрометре XSeries, оснащенном приставкой для лазерного пробоотбора NewWave UP-213. Частота 15-20 Гц; диаметр пучка лазера для линий и точек – 40–60 мкм, для получения карты распределения элементов путем сканирования всей поверхности кристалла -30 мкм; плотность энергии 7–10 Дж/см<sup>2</sup>. При сканировании линией профилей скорость составила 5 мкм/с, при картировании – 7–12 мкм/с. Поток Не (0.6 мл/мин) через лазерную приставку транспортировал аблируемый материал ко входу массспектрометра, где смешивался с потоком аргона (0.8 л/мин). Длительность каждого измерения для точки – 60 с. Перед каждым измерением снимались показания "бланка" в течение 30 с. В качестве внутреннего стандарта использовался изотоп серы <sup>33</sup>S. Расчет данных был произведен в приложении Iolite для программы IgorPro [Paton et al., 2011]. Для анализа сульфидов были использованы два стандарта: MASS1 (Геологическая служба США) – синтетический полиметаллический сульфид (Zn,Cu,Fe)S в виде прессованных гранул и домашний стандарт ро-stc, содержащий 20 г/т Au, Ag и ЭПГ в пирротиновой матрице и изготовленный по методу, описанному К. Балхаусом [Ballhaus et al., 2006].

С помощью лазерной приставки было отобрано 10 точечных проб и просканировано 52 линии, пре-

имущественно перпендикулярно граням зерен пирита. Для Ильинской дайки проанализировано 6 точек и 17 линий для пирита из лестничных жил и 14 линий для пирита околожильных березитов. Для Второпавловской дайки – 11 точек и 4 линии для пирита из лестничных жил и 5 линий и одна точка для пирита околожильных березитов. Для Первопавловской дайки проанализировано 8 точек проб и 22 линии для пирита лестничных жил и 3 линии для пирита из околожильных березитов; для одного зерна пирита получены карты распределения S, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Те, Au, Pb, Bi. При относительно однородном составе кристаллов пирита для количественного расчета компонентов было взято среднее значение по всей линии анализируемого профиля; при неоднородном и зональном распределении элементов линия делилась на сегменты и бралось среднее значение для сегмента. Для обработки массива данных значений каждого компонента применялось среднее геометрическое чисел:

$$GM(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sqrt[n]{x_1 x_2 \dots x_n},$$

где  $x_1, x_2, ..., x_n$  – среднее значение компонента в точке, профиле или сегмента профиля, n – количество анализов (точечных, средних по профилю и средних по сегменту профиля).

Содержание Мо, W, Se, элементов платиновой группы и Tl во всех пробах оказалось ниже предела обнаружения (как правило, <0.02 г/т). Содержание макрокомпонентов (S, Fe) не рассматривалось.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Главными элементами-примесями во всех разностях пирита Ильинской и Второпавловской дайки являются Co, Ni и As (табл. 1). Распределение этих элементов имеет зональный характер с увеличением количества Co и Ni и уменьшением As от края к центру зерен (рис. 2). При переполировке и повторном анализе ранее просканированных зерен такой характер зональности повторялся. Нередко наблюдается небольшой "всплеск" аналитических сигналов этих элементов при приближении к граням кристаллов. В некоторых зернах распределение Co, Ni и As относительно равномерное, что может быть отчасти связано с небольшой глубиной среза крупных (>1 мм) зерен.

В профилях сканирования пирита Ильинской дайки отмечены Cu, Zn и Pb в виде равномерно распределенных примесей. Для пирита из сульфидно-кварцевых жил количество равномерно распределенных Cu и Zn доходит до 2–3, Pb – до 1 г/т; для пирита околожильных березитов примесь Cu доходит до 15–20, Zn – до 10–15, Pb – до 1 г/т. Кроме того, указанные элементы образуют на профилях сканирования группы совместных пиков аналитических сигналов с Bi, Ag, Sb, Te, Элементы-примеси в пирите Березовского месторождения, Средний Урал Impurity elements in pyrite from the Berezovskoe deposit, Middle Urals

Дайка	Хар-ка проб	n	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Ag
Ильин- ская	Жилы	35	$\frac{0.8-3.3}{-(4)}$	0.09–3360 12.7 (34)	$\frac{3.5-183}{19.6(27)}$	$\frac{1-14}{3(31)}$	$\frac{1-12}{2.6(35)}$	$\frac{0.06-0.2}{-(4)}$	$\frac{0.3-0.8}{-(8)}$	<u>16–860</u> 175 (35)	$\frac{0.03-5.3}{-(15)}$
	Бере- зиты	36	4.2(1)	<u>1–4180</u> 17 (36)	<u>2–197</u> 22 (36)	$\frac{11-75}{22.7(36)}$	$\frac{6-113}{14.7(36)}$	Н.п.о.	$\frac{0.5-1.2}{-(9)}$	<u>107–594</u> 268 (36)	$\frac{0.04-0.5}{-(5)}$
Второ- Павлов- ская	Жилы	35	$\frac{0.7-14}{-(5)}$	<u>0.2–58</u> 3.7 (33)	$\frac{1.2-100}{18.5(32)}$	$\frac{1.8-16}{5.8(25)}$	$\frac{2-53}{-(17)}$	Н.п.о.	Н.п.о.	<u>27–1486</u> 706 (35)	$\frac{0.1-1}{-(11)}$
	Бере- зиты	12	1.4(1)	<u>3.8–535</u> 45 (12)	<u>5–244</u> 34 (12)	$\frac{3.3-12}{-(3)}$	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	<u>202–1187</u> 479 (12)	$\frac{0.1-0.3}{-(5)}$
Перво- Павловская	Жи- лы*	28	$\frac{1.1-23}{-(5)}$	$\frac{0.04-0.2}{-(7)}$	0.4(1)	<u>9.7–1430</u> 103 (28)	<u>7.7–379</u> 52 (18)	$\frac{0.08-2.8}{-(14)}$	$\frac{0.03-1.9}{-(10)}$	$\frac{51 - 8277}{1326 (28)}$	$\frac{0.04-1.3}{0.4\ (17)}$
	Жилы, бере- зиты	47	0.9(1)	$\frac{0.1-61}{3.4(45)}$	$\frac{1.4-101}{8.8(37)}$	$\frac{1.2-560}{6.3(33)}$	<u>0.5–21</u> – (21)	Н.п.о.	Н.п.о.	$\frac{14-8670}{315(47)}$	<u>0.04–40</u> – (9)
Дайка	Хар-ка проб	n	Cd	In	Sn	Sb	Те	Au	Hg	Pb	Bi
Ильин- ская	Жилы	35	$\frac{1-1.2}{-(2)}$	Н.п.о.	$\frac{0.1-0.4}{-(5)}$	$\frac{0.1-12}{-(8)}$	$\frac{2.6-4.2}{-(4)}$	$\frac{0.01-0.2}{-(7)}$	$\frac{0.1-2.7}{-(15)}$	$\frac{0.6-570}{4.5(28)}$	$\frac{0.02-47}{0.6(25)}$
	Бере- зиты	36	$\frac{0.03-1.8}{-(3)}$	Н.п.о.	Н.п.о.	$\frac{0.3-10}{-(12)}$	$\frac{6.2-8.5}{-(2)}$	0.4(1)	$\frac{1.5-2.9}{-(8)}$	<u>0.2–9.2</u> 0.8 (36)	$\frac{0.03-26}{0.3}$
Второ- Павлов- ская	Жилы	35	Н.п.о.	Н.п.о.	$\frac{0.2-0.5}{-(5)}$	$\frac{0.1-0.8}{-(6)}$	Н.п.о.	$\frac{0.3-0.6}{-(7)}$	<u>3–9</u> – (10)	<u>0.1–29</u> 3.9 (35)	<u>0.02–19</u> 0.2 (26)
	Бере- зиты	12	Н.п.о.	Н.п.о.	$\frac{0.2-0.3}{-(2)}$	$\frac{0.3-0.5}{-(3)}$	Н.п.о.	0.4(1)	Н.п.о.	$\frac{0.1-28}{0.5(12)}$	$\frac{0.02-10}{0.3(9)}$
Перво- Павловская	Жи- лы*	28	$\frac{0.1-7}{-(14)}$	$\frac{0.03-325}{6.7\ (19)}$	<u>0.2–838</u> 35 (20)	$\frac{0.04-21}{-(14)}$	$\frac{0.1-2.5}{-(10)}$	$\frac{0.09-21.8}{1.9\ (28)}$	$\frac{1.3-5}{-(10)}$	<u>0.1–42</u> 1.9 (27)	$\frac{0.01-2.5}{-(13)}$
	Жилы, бере- зиты	47	$\frac{0.01-0.3}{-(2)}$	$\left  \frac{0.01-0.1}{-(4)} \right $	$\frac{0.05-0.7}{-(5)}$	$\frac{0.03-15}{-(5)}$	$\frac{0.5-10}{-(5)}$	$\frac{0.08-0.1}{-(2)}$	$\frac{0.4-6}{-(9)}$	$\frac{0.06-1090}{2.2(39)}$	$\frac{0.01-84}{-(22)}$

 Таблица 1. Состав пирита лестничных жил и березитов Березовского месторождения по результатам LA-ICP-MS

 Table 1. Composition of pyrite from the Berezovsk deposit «ladder» veins and berezites, according to the results of LA-ICP-MS

\*Аи-содержащая разновидность пирита.

Примечание. n – количество анализов (точечных, средних по профилю и средних по сегменту профиля); в числителе – диапазон значений; в знаменателе – среднее геометрическое (для элементов с количеством определений выше предела обнаружения для более, чем половины n); в скобках – количество определений выше предела обнаружения; Н.п.о. – ниже предела обнаружения.

\*Au-bearing pyrite.

Note. n – number of analyzes (point, average of the probing profile and average of the profile segment); numerator – value range; denominator – geometric mean (for elements with number of definitions above detection limit for more than a half of n); in brackets – number of definition above detection limit; H.n.o. – below detection limit.

Sn, Ga, Ge, Cd и Hg, что, по-видимому, указывает на наличие микровключений сульфидов (галенита, айкинита, блеклой руды, халькопирита, сфалерита) в пирите.

Средние геометрические значения для основных элементов-примесей в пирите лестничных жил Ильинской дайки, г/т: Co – 12.7, Ni – 19.6, As – 175, Cu – 3, Zn – 2.7, Pb – 4.5; в пирите околожильных березитов: Co – 17, Ni – 22, As – 268, Cu – 22.7; Zn – 14.7, Pb – 0.8. Золото здесь отмечено в количестве 0.01–0.2 г/т (для лестничных жил) и 0.4 г/т (для березитов) в виде единичных пиков, обычно совме-

стимых с пиками сигналов Ag, Pb, Bi, As, т.е. отвечают включениям галенита, либо айкинита. Пики аналитических сигналов Au приурочены к краям зерен этих минералов, вероятно, отражая наличие тонких пленок самородного золота [Сидорова, Абрамова, 2018].

Для пирита лестничных жил Второпавловской дайки средние геометрические значения, г/т: Со – 3.7, Ni – 18.5, As – 706, для пирита из березитов: Со – 45, Ni – 34, As – 479. Си и Zn здесь имеют меньшее распространение (см. табл. 1) и менее характерны для пирита березитов, а в пирите лест-



Рис. 2. Графические изображения профилей зондирования двух кристаллов пирита лестничных жил Ильинской дайки.

Здесь и на рис. 4 по оси ординат – количество импульсов в секунду, по оси абсцисс – развертка времени; длина профилей: а – 482 мкм, б – 330 мкм; в таблице под рисунком указаны средние содержания элементов (г/т) в соответствующих интервалах профиля.

Fig. 2. Graphic images of two pyrite crystals probing profiles from the sulphide-quarts veins of the Ilyinskaya dyke.

Here and at Fig. 4 y-axis is signal (counts per second), x-axis is time (in seconds); profiles length:  $a - 482 \mu m$ ,  $6 - 330 \mu m$ ; average content of elements (ppm) in the profile intervals in the table below each figure is indicated.

ничных жил – в основном приурочены к включениям вместе с Pb, Hg, Sb, Ag, Bi. Свинец в количестве до 0.5 г/т (практически на уровне предела обнаружения) присутствует в виде равномерно распределенной примеси. Поведение Au аналогично описанному выше для пирита Ильинской дайки.

По составу пирит Первопавловской дайки можно разделить на две группы: 1) золотосодержащий и 2) практически без Au. Преобладает пирит второй группы, в котором Au встречается в количестве 0.08–0.1 г/т в виде единичных пиков в группе с Ag-Pb-Cu-Sb, вероятно, в виде микровключений самородного золота в пирите в срастании с галенитом и блеклой рудой. Для такого пирита средние геометрические значения основных элементов-примесей, г/т: Со – 3.4, Ni – 8.8, Cu – 6.3, As – 315, Pb – 2.2, а их распределение аналогично описанному для Ильинской и Второпавловской даек.

В первую группу был отнесен пирит, в котором Аи распределено по всему зерну или значительной его части (т.е. находится не в виде единичных "пиков") и с содержанием, заметно превышающим предел его обнаружения. Такой пирит был обнаружен в двух соседних лестничных жилах Первопавловской дайки (гор. 387 м/блок 115). Просканировано 11 зерен золотосодержащего пирита. В табл. 1 для золотосодержащего пирита приведены не средние значения содержания золота в целом по профилю, а средние значения для определенных сегментов. Содержание Аи варьирует от 1 до 22 г/т. В пирите была выявлена неоднородность (рис. 3) в виде темных в режиме BSE участков неправильной формы, в которых были обнаружены мелкие (от менее 1 до 10 × 1 мкм) включения ярких (в отраженных электронах) фаз, состав которых с помощью рентгеноспектрального микроанализатора удалось установить только качественно из-за за-



**Рис. 3**. Участки кристаллов пирита (см. рис. 4) с включениями станнина (мелкие вытянутые) и халькопирита (*Chp*), в обратно-рассеянных электронах.

**Fig. 3**. Pyrite crystal areas (Fig. 4) with stannite (small, elongated) and chalcopyrite inclusions, BSE images.

хвата матрицы (пирита). В составе такого пирита с яркими включениями были обнаружены Sn (до 5 мас. %), In (до 0.3 мас. %), Cu (до 5.8 мас. %), Pb (до 0.2 мас. %) и Zn (до 0.5 мас. %) (обращает на себя внимание тот факт, что большинство этих элементов входит в состав станнина).

При анализе профилей лазерной абляции зерен пирита была установлена некоторая закономерность, проиллюстрированная на рис. 4: светлые в BSE части зерен обогащены As и Au, а темные – Sn, Cu, Zn, Pb, Cd, In, Ag, Ga, Ge. Максимумы содержания золота приурочены к определенным зонам и только частично согласуются с областями максимального содержания As. Такое "невидимое" золото было обнаружено только в кристаллах пирита, содержащих мелкие включения (от менее 1 до  $10 \times 1$  мкм) станнина. На картах распределения микроэлементы, входящие в состав последнего (Sn, Ag, Bi, Cd, Cu, Ga, In, Pb, Zn), сосредоточены в соответствующей, общей для них области (рис. 5). Для золотоносной разновидности пирита характерно низкое содержание Co (<0.16 г/т) и Ni (<0.3 г/т) и повышенное содержание As (ср. геом. 1325 г/т). Точечное повышенное содержание Ni и Co на картах распределения элементов, вероятно, связано с реликтовыми включениями пирита 2-й группы. "Синхронные" повышенные содержания элементов-примесей (Ag, Cu, Pb, Zn, Bi, Sb, Co, Ni) по краям зерна, вероятно, отражают наличие тонких пленок их сульфидов и сульфосолей на поверхности зерна пирита.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью метода LA-ICP-MS получены новые данные по составу и пространственному распределению микроэлементов в пирите Березовского месторождения. Установлено, что характер поведения основных элементов-примесей (As, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) в пирите лестничных жил и околожильных березитов Ильинской и Второпавловской даек подобен, имеются частные различия в содержании микроэлементов. Распределение Со, Ni и As имеет зональный характер с увеличением количества Со и Ni и уменьшением – As от краев к центру кристаллов со скачкообразным изменением их уровня при переходе от зоны к зоне. Можно предположить, что изоморфизм в данном случае тесно связан с явлениями упорядочения, которые усиливаются при понижении температуры. Распределение Cu, Zn и Pb в определенном количестве равномерное, эти элементы также входят в состав включений совместно с другими (Cu – c Zn, Co, Ni, Pb, Bi, Ag; Zn – c Mn, Cu, Cd, Sb, Pb, Ga, Ge; Pb – c Ag, Sn, Cd, Sb, Au, Bi, Te, Hg, As), образуя группы пиков аналитических сигналов на профилях сканирования. В лестничных жилах Первопавловской дайки обнаружены две генерации пирита – ранняя, с зонально-распределенными Со, Ni и As (Au < 0.02 г/т), и поздняя – золотосодержащий пирит с зональным распределением тонкодисперсного Аи в количестве от 0.09 до 22 г/т. В пирите области с тонкодисперсным Аи не содержат Ад (н.п.о.): разделению Au и Ag способствовала более высокая халькофильность Ag и повышенное содержание As. Последнее указывает на невысокие температуры образования пирита (вероятно, не выше 200°С), поскольку с повышением температуры растворимость мышьяка в пирите снижается [Clark, 1960]. Требуют дополнительного изучения условия кристаллизации золотоносной разновидности пирита и причины нечеткой связи Au и As в его составе, что осложняется редкостью ее проявления на месторождении.

Авторы выражают благодарность М.С. Никольскому (СЭМ), а также заслуженному геологу РФ, главному геологу Березовского рудника А.Н. Трошкиной и геологу рудника Я.С. Максимо-



Рис. 4. Графические изображения профилей зондирования двух кристаллов пирита (фото в обратнорассеянных электронах) лестничных жил Первопавловской дайки.

Fig. 4. Graphic images of the two pyrite crystal (BSE-images) probing profiles from the sulphide-quarts veins of the Pervopavlovskaya dyke.

Profile length: leftward  $-842 \,\mu\text{m}$ , rightward  $-1023 \,\mu\text{m}$ . In the BSE-images, cursors indicate the location of the probing profiles; frames indicate the areas, shown in more detail on Fig. 3.

Длина профилей: слева – 842 мкм; справа – 1023 мкм. На фотографиях стрелками отмечено расположение профилей зондирования, в рамках – участки, показанные на рис. 3.

Элементы-примеси в пирите Березовского месторождения, Средний Урал Impurity elements in pyrite from the Berezovskoe deposit, Middle Urals



**Рис. 5**. Вверху слева – снимок зерна пирита в обратно-рассеянных электронах; далее – карты распределения элементов; полуколичественный анализ, шкалы в г/т.

Fig. 5. The pyrite crystal BSE-image (top left) and the element distribution maps; semi-quantitative analysis, scale in ppm.

ву за помощь и содействие в сборе каменного материала.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 14-17-00693-П.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бородаевский Н.И., Бородаевская М.Б. (1947) Березовское рудное поле. М.: Металлургиздат, 264 с.
- Викентьев И.В. (2015) Исследование форм нахождения золота в сульфидах. *Технологическая минерало*гия природных и техногенных месторождений. Сб. ст. IX сем. по технолог. минералогии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 71-76.
- Викентьев И.В., Абрамова В.Д., Иванова Ю.Н., Тюкова Е.Э., Ковальчук Е.В., Бортников Н.С. (2016) Микропримеси в пирите золото-порфирового месторождения Петропавловское (Полярный Урал) по данным LA-ICP-MS. Докл. АН, **470**(3), 326-330.

LITHOSPHERE (RUSSIA) volume 19 No. 2 2019

- Прохоров В.Г. (1970) Пирит (к геохимии, минералогии, экономике и промышленному использованию). Новосибирск: Наука, 188 с.
- Рапопорт М.С., Бабенко В.В., Болтыров В.Б. (1994) Березовское золоторудное месторождение. Изв. вузов. Горн. журн., (6), 86-96.
- Сидорова Н.В., Абрамова В.Д. (2018) Микропримеси в галените (LA-ICP-MS) сульфидно-кварцевых жил золотоносных метасоматитов Березовского месторождения, Средний Урал. *Металлогения древних и совр. океанов-17*, **24**, 154-158. https://elibrary.ru/item. asp?id=32870275
- Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Бессарабова О.И. (1998) О пределе и форме вхождения золота в гидротермальный пирит. *Геология и геофизика*, **39**(7), 924-933.
- Ballhaus C., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Laurenz V., Berndt J. (2006) Fractionation of the noble metals by physical processes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 152, 667-684.
- Clark L.A. (1960) The Fe-As-S system phase relations and

applications. P. I, II. *Econ. Geol.*, **55**, 1345-1381, 1631-1652.

- Cook N.J., Ciobanu C.L., Meria D., Silcock D., Wade B. (2013) Arsenopyrite-pyrite association in an orogenic gold ore: tracing mineralization history from textures and trace elements. *Econ. Geol.*, **108**, 1273-1283.
- Danyushevsky L., Robinson Ph., Gilbert S., Norman M., Large R., McGoldrick P., Shelley M. (2011) Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochem.: Explor., Environ., Analysis*, **11**(1), 51-60.
- Large R. R., Danyushevsky L., Hollit C., Maslennikov V., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B., Foster J. (2009) Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Econ. Geol.*, **104**(5), 635-668.
- Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J. (2011) Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. J. Analyt. Atom. Spectrom., 26, 2508-2518.
- Springer J. (1983) Invisible gold. The Geology of Gold in Ontario. Miscell. Pap. 110. Ontario Geol. Surv., 240-249.
- Tardani D., Reich M., Deditius A.P., Chryssoulis S., Sanchez-Alfaro P., Wrage J., Roberts M.P. (2017) Copper-arsenic decoupling in an active geothermal system: A link between pyrite and fluid composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **204**, 179-204.
- Thomas H.V., Large R.R., Bull S.W., Maslennikov V., Berry R.F., Fraser R., Froud S., Moye R. (2011) Pyrite and pyrrhotite textures and composition in sediments, laminated quartz veins, and reefs at Bendigo gold mine, Australia: insights for ore genesis. *Econ. Geol.*, **106**, 1-31.
- Vikent'eva O.V., Bortnikov N.S., Vikentyev I.V., Groznova E.O., Lyubimtseva N.G., Murzin V.V. (2017) The Berezovsk giant intrusion-related gold-quartz deposit, Urals, Russia: Evidence for multiple magmatic and metamorphic fluid reservoirs. Ore Geol. Rev., 91, 837-863.
- Watling R.J., Herbert H.K., Abell I.D. (1995) The application of laser ablation – inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of selected sulphide minerals. *Chem. Geol.*, **124**(1-2), 67-81.

#### REFERENCES

- Ballhaus C., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Laurenz V., Berndt J. (2006) Fractionation of the noble metals by physical processes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 152, 667-684.
- Borodaevskii N.I., Borodaevskaya M.B. (1947) *Berezovskoe rudnoe pole* [Berezovsk ore field]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 264 p. (In Russian)
- Clark L.A. (1960) The Fe–As–S system phase relations and applications. P. I, II. *Econ. Geol.*, **55**, 1345-1381, 1631-1652.
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Meria D., Silcock D., Wade B. (2013) Arsenopyrite-pyrite association in an orogenic gold ore: tracing mineralization history from textures and trace elements. *Econ. Geol.*, **108**, 1273-1283.
- Danyushevsky L., Robinson Ph., Gilbert S., Norman M., Large R., McGoldrick P., Shelley M. (2011) Routine

quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochem.: Explor., Environ., Analysis*, **11**(1), 51-60.

- Large R. R., Danyushevsky L., Hollit C., Maslennikov V., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B., Foster J. (2009) Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Econ. Geol.*, **104**(5), 635-668.
- Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J. (2011) Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. J. Analyt. Atom. Spectrom., 26, 2508-2518.
- Prokhorov V.G. (1970) *Pirit (k geokhimii, mineralogii, ekonomike i promyshlennomu ispol'zovaniyu)* [Pyrite (to the geochemistry, mineralogy, economy and industrial use)]. Novosibirsk, Nauka Publ., 188 p. (In Russian)
- Rapoport M.S., Babenko V.V., Boltyrov V.B. (1994) Berezovsk gold deposit. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Gornyi Zhurnal.*, 6, 86-96 (in Russian).
- Sidorova N.V., Abramova V.D. (2018) Trace impurities in galena (LA-ICP-MS) from sulphide-quartz veins of gold-bearing metasomatites of the Berezovskoe deposit, Middle Urals. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh* okeanov-2017 [Metallogeny of Ancient and Modern Oceans-2017], 24, Miass, IMin UB RAS, 135-139. (in Russian) https://elibrary.ru/item.asp?id=32870275
- Springer J. (1983) Invisible gold. The Geology of Gold in Ontario. Miscell. Pap. 110. Ontario Geol. Surv., 240-249.
- Tardani D., Reich M., Deditius A.P., Chryssoulis S., Sanchez-Alfaro P., Wrage J., Roberts M.P. (2017) Copper–arsenic decoupling in an active geothermal system: A link between pyrite and fluid composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 204, 179-204.
- Thomas H.V., Large R.R., Bull S.W., Maslennikov V., Berry R.F., Fraser R., Froud S., Moye R. (2011) Pyrite and pyrrhotite textures and composition in sediments, laminated quartz veins, and reefs at Bendigo gold mine, Australia: insights for ore genesis. *Econ. Geol.*, **106**, 1-31.
- Vikent'ev I.V. (2015) Study of the forms of native gold in sulphides. *Tekhnologicheskaya mineralogiya prirodnykh i tekhnogennykh mestorozhdenii. Sb. statei IX sem. po tekhnol. miner.* [Technological mineralogy of natural and man-made deposits. Paper collection of IX seminar on Tekhnolog. Mineral.]. Petrozavodsk, KarSC RAS, 71-76. (in Russian)
- Vikent'ev I.V., Abramova V.D., Ivanova Y.N., Tyukova E.E., Kovalchuk E.V., Bortnikov N.S. (2016) Trace elements in pyrite from the Petropavlovsk gold-porphyry deposit (Polar Urals): Results of LA-ICP-MS analysis. *Dokl. Akad. Nauk*, **470**(3), 326-330.
- Vikent'eva O.V., Bortnikov N.S., Vikentyev I.V., Groznova E.O., Lyubimtseva N.G., Murzin V.V. (2017) The Berezovsk giant intrusion-related gold-quartz deposit, Urals, Russia: Evidence for multiple magmatic and metamorphic fluid reservoirs. Ore Geol. Rev., 91, 837-863.
- Watling R.J., Herbert H.K., Abell I.D. (1995) The application of laser ablation - inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of selected sulphide minerals. *Chem. Geol.*, **124**(1-2), 67-81.