Часть 3. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

И.В.Викентьев Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва viken@igem.ru

Метаморфизм колчеданных месторождений Урала

О существенном динамометаморфизме многих из колчеданных месторождений упоминает В. А. Обручев. На основании сопоставления данных о геологическом строении месторождений Среднего Урала, залегающих в «сланцевых полосах», и слабо нарушенных месторождений Южного Урала, А. Н. Заварицкий в 1936 г. обосновал гипотезу о связи подобных рудных объектов с вулканизмом и подтвердил заметную роль динамического метаморфизма в их преобразовании. Признаки динамометаморфизма руд описывали С. Н. Иванов [Иванов, 1939 и др.] и Т. Н. Шадлун [Шадлун, 1950]. Накоплены данные по изменению морфологии рудных залежей, структур и текстур руд [Иванов, 1939; Ракчеев, 1956; Медноколчеданные..., 1992; Система..., 1992]. Показано, что руды легко перекристаллизуются, а при определенных условиях испытывают пластическое течение и эволюцию состава минералов [Шадлун, 1950; Ярош, 1973; Викентьев, 2004].

Ключевые аспекты происхождения колчеданных залежей остаются дискуссионными: условия метаморфизма руд, участие метаморфогенных флюидов и их состав, дополнительный привнос металлов. Проблема метаморфической регенерации и новообразования колчеданных залежей для Урала по сути лишь обозначена [Сначев, 1982; Баранов, 1987; Prokin, Buslaev, 1999; Викетьев и др., 2009]. Не ясна природа современной вертикальной зональности крутопадающих рудных тел. Согласно [Кривцов и др., 1979; Баранов, 1987], она возникла при метаморфогенном перераспределении металлов, но ее механизм не рассмотрен. По мнению [Овчинников, Жабин, 1977], эта зональность – вторичная метасоматическая, наложенная на сингенетичные, прежде пологолежащие линзы «протопиритов».

Для крутопадающих рудных тел не до конца ясна природа современной вертикальной зональности, аналогичной пологим залежам, где вертикальная зональность совпадает с поперечной. Согласно [Сначев, 1982; Баранов, 1987], она – метаморфогенная, предполагается перераспределение металлов в пределах ранее образованных залежей медно-цинковых руд в процессе складкообразования; механизм же перераспределения (условия, формы переноса, причины отложения) не рассмотрен. По мнению Л. Н. Овчинникова и А. Г. Жабина [1977], зональность крутопадающих залежей – вторичная метасоматическая, наложенная на сингенетичные, прежде пологолежащие линзы серноколчеданных руд («протопириты»); природа зональности горизонтальных и слабонаклоненных залежей этими авторами считалась аналогичной вертикальным, т. е. вторичной. Наблюдаемые признаки эпигенетического образования могут быть объяснены метаморфогенным преобразованием колчеданных залежей как в результате ремобилизации ранних вулканогенных сульфидных руд, так и мобилизации металлов, входящих в породообразующие силикаты, и серы из обширных ореолов рассеянной пиритовой вкрапленности с дальнейшим их концентрированным отложением (см., например, [Marshall, Gilligan, 1993]).

В целом, метаморфизм колчеданоносных вулканогенных формаций Урала невысокий и соответствует пренит-пумпеллиитовой фации (табл. 1). На Среднем Урале колчеданоносные поля тяготеют к зонам сланцев; слабоизмененных вулканитов здесь мало, и они появляются только на его севере, а также развиты на Северном Урале. В районе Карабаша метаморфизм достигает максимума (эпидот-амфиболитовая и амфиболитовая фации). Степень преобразования колчеданных месторождений коррелирует с фациями метаморфизма пород.

На большинстве крупных месторождений Урала (Гайское, Дегтярское, Учалинское, Ново-Учалинское, Сибайское) есть признаки наложенного динамометаморфизма, вплоть до появления гнейсовидных текстур и признаков пластического течения сульфидов. Роль метаморфического преобразования крупных колчеданных тел с локальным перераспределением химических элементов с обогащением Си и особенно Zn их краевых частей и верхних выклинок (по восстанию крутопадающих линз) показана для объектов Тагильской мегазоны [Кривцов и др., 1979; Медноколчеданные..., 1992; Prokin, Buslaev, 1999], а для месторождений Южного Урала остается дискуссионной [Овчинников, Жабин, 1977; Баранов, 1987; Воробьев, 1995; Викентьев, 2004], наиболее очевидна она для Гайского месторождения.

При переходе от слабо преобразованных месторождений к сильно метаморфизованным, помимо резкого изменения морфологии рудных тел, происходит и заметное изменение их текстурно-структурных характеристик. В результате метаморфизма руды были перекристаллизованы и, в основном, утратили свой тонкозернистый, колломорфный («метаколлоидный») и брекчиевый облик. Заметно укрупняется золото, переходящее из «невидимой» формы в микронные и более крупные выделения самородного золота и Au-Ag теллуридов [Викентьев, 2004], на это «укрупнение» обратили внимание уже первые исследователи колчеданных руд Урала (И. Н. Масленицкий, В. М. Крейтер, Н. В. Петровская, Т. Н. Шадлун). В пирите, помимо золота (переходящего из дисперсной формы в видимую), уменьшается содержание и других примесных элементов – Ag, Te, Sn, Bi, Ge и некоторых других (как правило, кроме As и Co), которые образуют собственные минералы. Метаморфизм способствует улучшению качественных показателей обогатимости руды. В полной мере это относится к месторождениям, преобразованным тепловым воздействием крупных гранитоидных интрузивов (табл. 2).

Примером контактово-метаморфизованного месторождения служит месторождение Таш-Яр [Сначев, 1982; Баранов, 1987; Викентьев и др., 2009], локализованное на удалении 250–900 м от раннепермского Ахуновского массива. Линзообразные крутопадающие рудные тела протяженностью до 700 м и мощностью до 50 м оконтуриваются среди серицит-кварцевых метасоматитов, образовавшихся, в основном, по кислым вулканитам; во внешних частях метасоматических ореолов появляется хлорит, а на глубине и ЮВ фланге месторождения (ближе к гранитному массиву) – биотит. В них присутствуют контактово-метаморфические гранат, кордиерит, реже шпинель. Руды малосульфидные прожилково-вкрапленные цинково-колчеданные, содержат 1–14 мас. % Zn (среднее 1.3 мас. %), 0.05–2 мас. % Cu (среднее 0.1 мас. %),

Таблица 1

Степень и характер метаморфического преобразования колчеданных месторождений Урала

C	тепень преобразования месторождений	Фация метамор- Т, °С физма		Примеры месторождений	
	1	2	3	4	
Немета	морфизованные и слабо мета- морфизованные	цеолитовая	100–200	Комсомольское, Блявинское, Яман-Касы, Кундызды, Галкинское	
		цеолитовая – пренит-	150, 200	Бакр-Тау, Таш-Тау, Балта-Тау, Майское, Восточно-Семеновское	
ванные	тектонически нарушенные	пумпел- лиитовая	150–300	Юбилейное, им. XIX Парт- съезда, Талганское, Вишнев- ское, Бурибайское, Камаган	
обрфизо	сильно тектонически нару- шенные		150–350 (400)	Бабарык	
Слабо метамој	сильно тектонически нару- шенные; локальный контак- товый метаморфизм	пренит- пумпел- лиитовая*	150–300 (400)	Учалинское, Ново- Учалинское , Сафьяновское Молодежное, Уваряж, Западно-Озерное, Султановское	
	тектонически нарушенные; локальный контактовый ме- таморфизм		180–350 (400)	Узельгинское , Подольское, Александринское, Озерное, Осеннее	
ванные	тектонически нарушенные; локальный контактовый ме- таморфизм		200–400	Новый Шемур, Шемур	
рфизс	в зонах, сопряженных с ППУ	пренит- пумпеллии-		Валенторское	
о метамој	сильно тектонически нару- шенные; регионально- контактовый метаморфизм	товая до низов зеле- носланце-	200–400 (450)	Сибайское, Приорское	
Умеренн	сильно тектонически нару- шенные; локальный контак- товый метаморфизм	БОИ	250–450	Джусинское, Барсучий Лог, Левиха, Октябрьское, Левобережное	
3M OT YME- BLICOKOFO	сильно тектонически нару- шенные, в т. ч. в региональ- ных зонах смятия	зеленослан-	250-450	Гайское, Дегтярское, Сан-Донато	
Метаморфи: ренного до	сильно тектонически нару- шенные в региональных зо- нах смятия; регионально- контактовый метаморфизм	цевая	(500)	Кабанское и Красноураль- ское поля, Ольховское, Зюзельское	

Окончание	табл.	1
-----------	-------	---

1	2	3	4
Сильно регионально метаморфизован- ные; локальный контактовый метаморфизм		350–500	Летнее
Сильно метаморфизованные в регио- нальных зонах смятия; регионально- контактовый метаморфизм	верхи зеле- носланцевой	350–600	Карабашское, Маукское, Сев. и Ю. Кузнечиха
Baramanunanaum ia: narmanaum na	– амфиоо- литовая	350–550 (650)	Таш-Яр
г стенерированные, регионально- контактовый метаморфизм		350–700 (800)	им. 50-летия Октября (Коктау), Тарньер, Весеннее, Авангард

П р и м е ч а н и е. Курсивом выделены месторождения, на которых присутствуют какие-либо признаки регионального и/или динамического метаморфизма, включая метаморфическую перекристаллизацию, порфиробласты пирита и др. новообразования, будинаж руд, тени давления, локальную и приразломную (и приконтактовую) линейность и гнейсоватость, складки волочения, а также общую тектоническую нарушенность рудных тел. Дополнительно жирным шрифтом показаны месторождения, где метаморфизованные руды преобладают. ППУ – Платиноносный Пояс Урала. *, в локальных зонах (обычно на глубоких горизонтах) – до верхов зеленосланцевой фации.

Таблица 2

Геологические условия контактового метаморфизма колчеданных месторождений Урала

Тип контакто- вого мета- морфизма	Характер контактового метаморфизма	Примеры месторождений			
Поколиций	Контакты единичных, в т.ч. мощных, даек основного и среднего состава	Учалинское, Ново-Учалинское, Блява, Молодежное, Левиха, Александринское, Октябрьское, Султановское, Галкинское			
локальный	Поля (рои) даек основного и среднего состава	Гайское, Узельгинское, Подольское, Новый Шемур, Шемур, Озерное, Летнее, Осеннее, Приорское, Джу- синское, Барсучий Лог			
	Региональные тектонические зоны, сопряженные с ППУ	Валенторское			
Регионально- контактовый	Рудные поля в контактовом ореоле крупных гранитоидных плутонов и сопряженные с региональными зонами смятия	Кабанское поле, Красноуральское поле, Левихинское поле; Зюзельское, Ольховское, Таш-Яр			
	Рудные поля в контактовом ореоле крупных гранитоидных плутонов	им. 50-летия Октября (Коктау), Тарньер, Весеннее, Авангард			

0.1–0.7 г/т Аu, 5–35 г/т Аg. На юге месторождения, ближе к гранитам, в руде повышены содержания Cu, а на северо-западе и севере отмечается Pb (0.01–0.05, до 2 мас. %). Длительность воздействия высокотемпературного и высокоградиентного поля оценивается в 1 млн лет [Сначев, 1982]. На дометаморфическое отложение основной массы рудного вещества указывают дробление пирита и сфалерита, растаскивание их фрагментов и обтекание пластичным кварц-серицит-хлоритовым агрегатом. Зерна пирита обнаруживают признаки роста в направлении минимального сжатия, что свидетельствует об их синметаморфической перекристаллизации. Вместе с тем, наложение обогащенных сфалеритом кварц-сульфидных жил на первичную рассеянную и послойную синвулканическую существенно пиритовую вкрапленность отражает частичный привнос цинка.

На участие метаморфического перераспределения вещества указывают общая подчиненность «стержневых» кварц-сфалеритовых жил (главных составляющих рудных тел) ориентировке кругопадающих зон рассланцевания, а также отдельных гнезд и прожилков сульфидов. Внедрение гранитов сопровождалось перекристаллизацией и переотложением синвулканических сульфидов в тепловом поле интрузии с формированием растянутой на сотни метров латеральной зональности (с удалением от массива) Cu \rightarrow Zn \rightarrow Pb, Ag, соответствующей падению температур [Баранов, 1987; Викентьев, 2004]. В связи с коллизией, в пермское время в торцевой части Ахуновского массива, действовавшего при широтном сжатии как гигантская будина, происходили интенсивные деформации. Они сопровождали правосторонние смещения вдоль субмеридиональной зоны, огибающей северное окончание массива с запада. Крутопадающие структуры растяжения СВ простирания способствовали миграции гидротермальных флюидов и образованию кварц-сфалеритовых жил. Метаморфическая природа флюидов, отложивших продуктивные кварц-сульфидные ассоциации, подчеркивается установленными высокими давлениями минералообразования [Викентьев и др., 2009]. Более сильный метаморфизм, вплоть до частичного плавления, испытали руды месторождений Тарньер и им. 50-летия Октября (Коктау) [Медноколчеданные..., 1992].

Метаморфогенная миграция химических элементов проявлялась в рудах Урала на различных масштабных уровнях: от уровня минеральных зерен (перераспределение микропримесей в сульфидах и сульфосолях, образование полосчатых и гнейсовидных текстур течения) до месторождения (возникновение вторичной геохимической зональности). Доказанным является перенос металлов на расстояния первые сотни метров.

Таким образом, сохранению и частичному преобразованию синвулканических сульфидных месторождений Урала способствовал низкоградный метаморфизм, вызвавший изменение морфологии рудных тел с разлинзованием, образованием уплощенных крутопадающих и столбообразных залежей; перекристаллизацию руд (с укрупнением сульфидов) и вынос кварца и барита, что привело к улучшению их обогатимости по сравнению с непреобразованными; переход золота из невидимой сульфидной формы в свободную с образованием самостоятельных, обычно в первые десятки микрометров, выделений самородного золота и редких минералов, среди которых преобладают теллуриды; локальную, до первых сотен метров миграцию металлов (Cu, Zn, Pb, Ag, Au) с их концентрированным переотложением в зонах палеорастяжения и по восстанию рудных тел. Наиболее кардинально преобразованы руды месторождений, испытавших регионально-контактовый метаморфизм, вплоть до их регенерации с образованием новых сульфидных залежей и частичным плавлением сульфидного субстрата.

Решению рассматриваемых вопросов способствовала кооперация с В. П. Молошагом и Л. Н. Шишаковой. Сбор качественного каменного материала был бы невозможен без помощи геологов экспедиций и рудников Урала. Автор благодарен за советы и дружескую поддержку Н. С. Бортникову, Н. И. Еремину, В. В. Масленникову, И. Б. Серавкину, В. В. Зайкову и Е. В. Белогуб. Добрым словом хотелось бы вспомнить помощь и наставления Э. Н. Баранова, Ф. П. Буслаева, Ю. С. Каретина, Е. П. Ширая, В. И. Смирнова. Финансовая поддержка геологических работ оказана Президиумом РАН (1.4П), РФФИ (№ 15-05-5873). Минералогические исследования и анализ состава сульфидов проведены в рамках проекта РНФ № 14-17-00693.

Литература

Баранов Э. Н. Эндогенные геохимические ореолы колчеданных месторождений. М.: Наука, 1987. 296 с.

Викентьев И. В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, 2004. 340 с.

Викентьев И. В., Карпухина В. С., Носик Л. П., Еремин Н. И. Условия формирования цинково-колчеданного месторождения Таш-Яр, Южный Урал // Доклады академии наук. 2009. Т. 428. № 5. С. 633–636.

Воробьев Ю. К. Руды Сибая как отражение процесса кристаллизации минералов в вязкой среде // Записки ВМО. 1995. Ч. СХХІV. № 1. С. 52–62.

Иванов С. Н. Метаморфизм уральских колчеданных месторождений // Советская геология. 1939. № 2. С. 46–56.

Кривцов А. И., Гераков А. Н., Шишаков В. Б. Рудная и метасоматическая зональность колчеданных месторождений Урала. М.: ВИЭМС, 1979. 47 с.

Медноколчеданные месторождения Урала: условия формирования / Прокин В. А., Серавкин И. Б., Буслаев Ф. П. и др. Екатеринбург: Наука, 1992. 308 с.

Овчинников Л. Н., Жабин А. Г. Геохимические условия рудоотложения в гетерогенных колчеданных месторождениях // Проблемы геохимии эндогенных процессов. Новосибирск: Наука, 1977. С. 130–145.

Ракчеев А. Д. Метаморфизм пород зеленокаменной полосы и его отношение к колчеданному и медно-цинковому оруденениям в районе Южного Кузнечихинского месторождения на Среднем Урале // Советская геология. 1956. № 51. С. 189–238.

Система геологических наблюдений при прогнозе и поисках месторождений колчеданных руд / Под ред. М. Б. Бородаевской, Д. И. Горжевского, Г. В. Ручкина. М.: ЦНИГРИ, 1992. 225 с.

Сначев В. И. К вопросу о контактово-метаморфических преобразованиях Таш-Ярского медно-колчеданного месторождения // В кн.: Вопросы магматизма и метаморфизма Юж. Урала. Уфа: УФАН СССР, 1982. С. 73–78.

Шадлун Т. Н. Особенности минералогического состава, структур и текстур руд некоторых колчеданных месторождений Урала // В кн.: Колчеданные месторождения Урала. М.: Издво АН СССР, 1950. С. 117–147.

Ярош П. Я. Диагенез и метаморфизм колчеданных руд на Урале. М.: Наука, 1973. 226 с. *Marshall B., Gilligan L. B.* Remobilization, syn-tectonic processes and massive sulfide deposits // Ore Geology Reviews. 1993. Vol. 8. P. 39–64.

Prokin V. A., Buslaev F. P. Massive copper-zinc sulphide deposits in the Urals // Ore Geology Reviews. 1999. Vol. 14. P. 1–69.

 H. P. Аюпова¹, О. П. Шиловский^{2, 3}, Е. О. Стаценко²
¹ – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс аироvа@mineralogy.ru
² – Казанский федеральный университет, г. Казань
³ – Музей естественной истории Татарстана, г. Казань

Исследования микрофауны рудоконтролирующих оксидно-железистых отложений колчеданоносных районов с помощью метода рентгеновской компьютерной томографии

Госсаниты – литифицированные продукты полного субмаринного окисления колчеданных руд [Maslennikov et al., 2012] являются конечным членом преобразования сульфидных отложений на морском дне и прослеживаются на больших расстояниях от колчеданных залежей, образуя седиментационный ореол вокруг сульфидного тела. В госсанитах колчеданных месторождений Урала, содержащих палеогидротермальные трубы «черных курильщиков» и пригидротермальную фауну [Масленников, 2006], установлена гематитизированная микрофауна трубчатой формы, тентакулитиды и другие неидентифицированные организмы [Аюпова, Масленников, 2013]. Важной составляющей исследований фоссилизированной биоты в госсанитах является диагностика гематитизированной микрофауны трубчатой формы, которая предположительно сопоставима с мелкими оруденелыми полихетами, обнаруженными в ассоциации с трубами «палеокурильщиков» и диффузерами на многих колчеданных месторождениях Урала [Масленников, 2006]. Современные полихеты входят в сообщество обитателей денсали, образуя вокруг «черных курильщиков» плотные поселения [Juniper et al., 1992]. Так как у них практически нет твердых частей тела, в ископаемом состоянии обычно сохраняются их трубчатые домики, челюсти и щетинки.

Появление в последние годы публикаций об использовании рентгеновской компьютерной томографии (РКТ) для изучения палеонтологических остатков не только обычных раковинных форм [Шиловский, Стаценко, 2015], но и бесскелетных организмов или отпечатков мягких тканей скелетных форм определило цель данной работы – оценить возможности РКТ при интерпретации результатов реконструктивной томографии (распределение объектов в материале) и морфологического изучения гематитизированной микрофауны в госсанитах.

Томография микрофоссилий была проведена Е. О. Стаценко в Институте геологии и нефтегазовых технологий КФУ (г. Казань) с помощью системы промышленной рентгеновской микротомографии Phoenix V|tome|X S 240, оснащенной двумя рентгеновским трубками: микрофокусной с максимальным ускоряющим напряжением 240 кВ и мощностью 320 Вт и нанофокусной с максимальным ускоряющим напряжением 180 кВ и мощностью 15 Вт. Для получения данных была использована микрофокусная трубка. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 120 кВ и токе 150 мА. Использовался медный фильтр (Сu) толщиной 0.5 мм. Разрешение при съемке – 33.4 мкм (объем 1-го вокселя). Снимки и видео 2D–3D получены в ПО VG Studio MAX 2.1 и ПО Avizo Fire 7.1.

Для исследований был использован образец кварц-хлорит-гематитовой породы размером около 27 × 26 × 6 мм из Молодежного медно-цинково-колчеданного месторождения на Южном Урале, приуроченного к нижнедевонской Восточно-Магнитогорской островной дуге. Ранее в колчеданных рудах месторождения были найдены мелкие трубчатые черви, замещенные пиритом и баритом [Масленников, 2006]. В изученном образце под бинокуляром визуально хорошо диагностируются продольные и поперечные срезы микрофоссилий, что и определило его использование для томографических исследований. Присутствие разнообразных остатков микрофауны характерно и для госсанитов из других колчеданных месторождений Южного Урала.

Результаты исследований шлифов и аншлифов с ископаемыми организмами, а также данные реконструктивной томографии позволяют выделить следующие группы объектов, интерпретируемых как ископаемые остатки: 1) тентакулитиды, 2) полихеты или погонофоры и 3) эмбриональные раковины прямых головоногих.

В строении раковины тентакулитид конической формы выделяются первичная и вторичная раковины, которые различаются количеством и строением слоев, входящих в их состав [Дороднова, 1993]. Стенка первичной раковины состоит из внешнего органического, среднего кристаллического и внутреннего органического слоев. Из органических слоев лучшую сохранность имеет внутренний слой, толщина которого может достигать 0.05 мм. Кристаллический слой тентакулитид состоит из таблитчатых кристаллов кальцита псевдогексагональной или неправильной формы, перфорированных отверстиями. Микроструктура кристаллического слоя раковины тентакулитид может быть ламинарной, губчатой и псевдопористой. Своеобразным, но не обязательным элементом кристаллического слоя являются псевдопоры – микроскопические конические образования, формировавшиеся в результате изгиба кристаллических пластин [Дороднова, 1993]. Вторичная раковина может быть представлена слоем, который выстилает внутреннюю полость первичной раковины в виде перегородок, разделяющих проксимальную часть внутренней полости на камеры, или секреционными отложениями, которые выполняют внутреннюю полость в проксимальной и начале дистальной части раковины [Дороднова, 1993]. Все эти слои могут образовывать различные комбинации и меняться у одной особи. Основное отличие в строении стенки вторичной раковины от первичной – отсутствие псевдопор. Хорошая сохранность вытянутых конусовидных форм и произвольная ориентировка указывает на их поступление в момент существования еще вязкого неуплотненного осадка.

Другая группа ископаемых остатков интерпретируется как представители погонофор, в частности, вестиментифер. Об этом свидетельствует присутствие многочисленных стержнеподобных трубочек одинаковой направленности. Длина некоторых трубочек достигает 5–6 мм, а диаметр – 0.5 мм. Стенки изученных трубок могут представлять собой хитиновые трубки погонофор, замещенные тонкодисперсным гематитовым или гематит-кварцевым материалом, а полость трубочки чаще всего заполнена гематитом и/или прозрачным кварцем, гораздо реже сульфидами, баритом, железистым хлоритом и лейкоксеном [Аюпова, Масленников, 2013]. На томограмме хорошо видна микрослоистость, которая может отражать кольчатость трубок, что также свойственно погонофорам. С другой стороны, эта микрослоистость может отражать сегментацию тела полихет, что говорит в пользу их интерпретации как фоссилизированных остатков кольчатых червей (аннелид). Поскольку у всех кольчатых червей имеется вторичная полость или целом, который наблюдается в аншлифах и отражает начальные стадии его развития, в центре червей сохраняется кишка и две мезодермические полости по бокам – зачатки будущих целомических мешков (мезобласты). На полученных графических материалах эти трубочки окрашены в более темные тона по отношению к окружающей породе, хорошо просматривается наружная оторочка, что обусловлено разной плотностью материала, заместившего объекты, и вмещающей породы (рис.).

Миасс: ИМин УрО РАН, 2016



Рис. Томограммы трубчатой микрофауны по разным осям симметрии: а, б – положение внутри вмещающей породы; в, г – микрослоистость в продольном и поперечном изображениях.

Продольные срезы некоторых организмов и видимые в них структуры внутренней морфологии интерпретируются нами как сифон прямых головоногих моллюсков, а также округлое образование у проксимального конца, диагностируемое как протоконх бактритоидей [Шиманский, Журавлева, 1961]. При этом сравнимы не только морфология, но и размеры объектов, что весьма важно при сопоставимости в визуальном анализе.

Таким образом, полученные томографические данные существенно расширяют рамки нашего двухмерного восприятия шлифов и аншлифов. На томограммах по разным осям симметрии прослеживается изменение организма в трех плоскостях: его размеры, морфология, в том числе и внутренняя, положение внутри вмещающей породы и соотношение с другими ископаемыми остатками (см. рис.). Расположение, разрозненность и/или скопление тех или иных ископаемых организмов и их ориентация внутри вмещающей породы дают понимание о тафономических особенностях и условиях захоронения этой фауны, что весьма важно знать при определении положения фауны *in situ* и степени переноса ископаемого материала. Идентификация этих организмов в госсанитах важна для диагностики рудоконтролирующих горизонтов кремнисто-железистых отложений.

Работа выполнена в рамках государственной бюджетной темы Института минералогии УрО РАН «Минералогия и геохимия рудных и рудоносных фаций как отражение геологической истории палеогидротермальных систем».

Литература

Аюпова Н. Р., Масленников В. В. Биоморфные структуры в железисто-кремнистых отложениях колчеданоносных палеогидротермальных полей Урала // Литология и полезные ископаемые. 2013. № 3. С. 486–504.

Дороднова И. В. Тентакулиты девона Закавказья. М.: Наука, 1993. 108 с.

Масленников В. В. Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. 384 с.

Шиловский О. П., Стаценко Е. О. Предварительные данные исследования наутилоидей казанского яруса методом рентгеновской компьютерной томографии // Современные проблемы изучения головоногих моллюсков. Морфология, систематика, эволюция, экология и биостратиграфия. М.: ПИН РАН, 2015. С. 133–135.

Шиманский В. Н., Журавлева Ф. А. Основные вопросы систематики наутилоидей и родственных им групп // Тр. Палеонтологического ин-та АН СССР. 1961. Т. 90. С. 1–175.

Juniper S. K., Jonnasson I. R., Tunnicliffe V., Southward A. J. Influence of tube building polychaete on hydrothermal chimney mineralization // Geology. 1992. Vol. 20. P. 895–898.

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

А. М. Гедз

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург arandelix@gmail.com

Перспективы использования сульфидных минералов в U-Th-He геохронологии колчеданных месторождений (научный руководитель О. В. Якубович)

Исторически считалось, что изотопные системы с использованием радиогенного гелия по причине его быстрой миграции в кристаллических структурах неприменимы в геохронологии. Однако исследования последних лет под руководством Ю. А. Шуколюкова показали возможность удержания гелия в течение геологического времени в самородных металлах – свойство высокой сохранности обнаружено для золота и минералов платиновой группы [Шуколюков и др., 2010; 2012]. Особый интерес вызвало обнаружение этого свойства в несамородных минералах, например, в сперрилите [Якубович и др., 2015]. Так появилось предположение о том, что схожие химически и кристаллографически сульфиды могут сохранять радиогенный гелий в течение геологического времени.

Цель работы – проверка гипотезы о высокой сохранности гелия в сульфидных минералах. Параметры миграции гелия определены методом ступенчатого отжига на масс-спектрометрическом комплексе MCУ-Г-01-М по методике [Шуколюков и др., 2012]. Объектом исследования стали пирит (FeS₂), халькопирит (CuFeS₂), пирротин (Fe_nS_{n+1}), теннантит (Cu₁₂As₄S₁₃) и борнит (Cu₅FeS₄) из Гайского (D₁ems), Узельгинского и Молодежного (D₂eif) колчеданных месторождений на Южном Урале. Образцы для исследований были предоставлены д.г.-м.н. И. В. Викентьевым (ИГЕМ РАН, г. Москва).

Основным источником гелия в исследуемых минералах являются примеси урана и тория. В составе минералов, слагающих современные гидротермальные сульфидные залежи (которые считаются современным аналогом древних колчеданных месторождений), были обнаружены концентрации U до 11 г/т [Melekestseva et al., 2014]. Существует также возможность захвата гелия в ходе минералообразования. Концентрации гелия, обычно фиксируемые для халькопирита современных «черных курильщиков», составляют $1.1 \times 10^{-10} - 1.3 \times 10^{-8}$ см³/г [Luders, Niedermann, 2010]. В наших образцах содержания гелия достигали на порядки больших величин: до 1.22×10^{-4} см³/г в пирите, 3.65×10^{-5} см³/г – халькопирите и 2.93×10^{-4} см³/г – пирротине. Это позволяет говорить о том, что подавляющая часть гелия является радиогенной и захваченным во включениях гелием можно пренебречь. Содержания гелия значительно (до 10 раз) колеблются от образца к образцу даже в пределах одного минерального агрегата. Это, скорее всего, говорит о сильной неравномерности в распределении урана и тория в зернах исследуемых минералов. По всей видимости, форма нахождения радиоактивных элементов в сульфидах – субмикронные включения, невидимые в оптическом микроскопе, а не изоморфная примесь в кристаллических решетках.

Значения энергии активации миграции гелия из кристаллической структуры пирита составили 109–127 ккал/моль, халькопирита – 35–85 ккал/моль, борнита – 54 ккал/моль. Выделение гелия из пирротина оказалось более сложным: процесс характеризуется двумя ступенями с пиками десорбции, соответствующими 29–30 и 63–74 ккал/моль. Миграция гелия из теннантита происходит при значительно меньшей величине Ea – 37 ккал/моль (табл.).

Таблица

Месторождение	Минерал	Минерал Еа, ккал/моль		⁴ He, cm ³			
	Пирит	109	720	4.90×10^{-8}			
	пирит	127	710	6.34×10^{-8}			
		29	780	7.88×10^{-8}			
	Пипротии	74	1040	7.88×10			
Узельгинское	пиррогин	30	720	8.27×10^{-8}			
		63	1080	0.27×10			
	Теннантит	37	700	1.97×10^{-9}			
		35	710	1.69×10^{-8}			
	Vorum	52	710	2.96×10^{-8}			
Гайанаа	лалькопирит	85	700	5.81×10^{-9}			
Танское		80	710	2.79×10^{-8}			
Малалонизаа	Горинт	54	720	2.07×10^{-9}			
молодежное	борнит	54	670	1.52×10^{-8}			

Значения энергии активации миграции гелия, температуры максимально интенсивной миграции и измеренное количество ⁴Не

П р и м е ч а н и е. Для пирротина температуры максимально интенсивной миграции показаны для двух пиков десорбции.

Для сравнения, энергия активации миграции гелия из решетки циркона составляет 39–41 ккал/моль, что соответствует температуре закрытия U-Th/He изотопной системы 175–193 °C [Reiners, 2005], в то время как энергия активации для пирита, равная 127 ккал/моль, в первом приближении отвечает температурам порядка 400– 500 °C, что выше температуры гидротермальных процессов. Этот факт открывает потенциальную возможность использования пирита для установления абсолютного возраста минералообразования; а халькопирита, пирротина, теннантита и борнита – в исследовании термальной эволюции массивов сульфидсодержащих пород.

Ограниченная воспроизводимость результатов, однако, указывает на неясные причины сохранности гелия в минералах. Различия в энергии активации для различных образцов могут быть объяснены с позиций кристаллографии (наличие или отсутствие в каждом конкретном образце тех или иных дефектов решетки, влияющих на скорость выделения газа) или же исходя из предположения о корреляции величины энергии активации с электропроводностью кристаллов и агрегатов [Гедз, Якубович, 2014].

Нами запланирована серия дальнейших исследований, включающая изучение состава и структуры минералов, измерение их электропроводности и связи электрических свойств минералов со способностью удерживать гелий в структуре. Ожидается, что измерение концентрации α-радиоактивных изотопов должно показать состоятельность нового метода, а остальные исследования – найти теоретическое объяснение эффекта высокой сохранности гелия в сульфидах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-05-01010.

Литература

Гедз А. М., Якубович О. В. Возможности использования изотопных систем на основе гелия в геохронологии рудообразующих процессов // Мат. IV Рос. молодеж. научно-практ. школы «Новое в познании процессов рудообразования». М.: ИГЕМ РАН, 2014. С. 82–84.

Шуколюков Ю. А., Якубович О. В., Мочалов А. Г. и др. Новый изотопный геохронометр для прямого датирования самородных минералов платины (¹⁹⁰Pt-⁴He метод) // Петрология. 2012. Т. 20. № 6. С. 545–559.

Шуколюков Ю. А., Якубович О. В., Рыцк Е. Ю. О возможности изотопного датирования самородного золота U-Th-Не методом // Доклады академии наук. 2010. Т. 430. № 2. С. 1–5.

Шуколюков Ю. А., Якубович О. В., Яковлева С. З., Сальникова Е. Б., Котов А. Б., Рыцк Е. Ю. Геотермохронология по благородным газам: Ш. Миграция радиогенного гелия в кристаллической структуре самородных металлов и возможности их изотопного датирования // Петрология. 2012. Т. 20. № 1. С. 1–21.

Якубович О. В., Мочалов А. Г., Служеникин С. Ф. Сперрилит (PtAs₂) как ¹⁹⁰Pt-⁴He геохронометр // Доклады академии наук. 2015. Т. 462. № 1. С. 1–4.

Luders V., Niedermann S. Helium isotope composition of fluid inclusions hosted in massive sulfides from modern submarine hydrothermal systems // Economic Geology. 2010. Vol. 105. P. 443–449.

Melekestseva I. Yu., Tret'yakov G. A., Nimis P., Yuminov A. M., Maslennikov V. V., Maslennikova S. P., Kotlyarov V. A., Beltenev V. E., Danyushevsky L. V., Large R. Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13°30.87'N): Evidence for phase separation and magmatic input // Marine Geology. 2014. Vol. 349. P. 37–54.

Reiners P. W. Zircon (U-Th)/He thermochronometry // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2005. Vol. 58. P. 151–179.

Н. П. Сафина, Н. Р. Аюпова Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс safina@ilmeny.ac.ru Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе

Касситерит в рудах медно-цинково-колчеданных месторождений Ивдельского рудного района (Северный Урал)

Олово относится к числу рассеянных элементов в колчеданных рудах, и его основные минеральные формы представлены сульфидами – станнином Cu₂FeSnS₄, станноидитом Cu₈Fe₃Sn₂S₁₂, кестеритом Cu₂(ZnFe)SnS₄, моусонитом Cu₆Fe₂SnS₈, колуситом Cu₆(Sn,As)₂S₈, а также касситеритом SnO₂. Находки этих минералов на колчеданных месторождениях приурочены к рудоподводящим зонам [Marcoux, Leistel, 1996] или связаны с борнитсодержащими рудами колчеданных залежей [Hannigton et al., 1999]. На Урале минералы олова обнаружены в рудах Гайского, Учалинского, им. III Интернационала, Карабашского Молодежного, Александринского, Валенторского и Вишневского колчеданных месторождений [Пшеничный и др., 1972; Тесалина и др., 1998; Молошаг, Викентьев, 2009; Ayupova et al., 2015]. Повышенные концентрации олова в колчеданных рудах увеличивают их инвестиционную привлекательность. В связи с этим изучение распределения Sn в различных типах руд колчеданных месторождений Урала и выявление его минеральных форм является актуальным. Нами изучены руды отрабатываемых Шемурского и Ново-Шемурского колчеданных месторождений, расположенных в Ивдельском рудном районе на Северном Урале. Результаты исследований показывают, что содержания Sn (а также Ga) превышают среднестатистический уровень и могут представлять промышленный интерес.

Текстурно-структурные и минералогические исследования выполнены с использованием оптических микроскопов Axiolab (Carl Zeiss) и Olympus BX-51. Химический состав минералов определялся на сканирующем электронном микроскопе (VEGA3 Tescan с энергодисперсионным анализатором, аналитик И. А. Блинов). Содержания олова в штуфных пробах руд установлены с помощью ИСП-МС анализа (Agilent 7700X, аналитик К. А. Филиппова).

Шемурское месторождение локализуется в пределах верхней риолит-дацитовой толщи нижнешемурской подсвиты, тяготея к ее обломочным фациям [Трякина, 1979]. Особенностью месторождения является наличие многочисленных крутопадающих даек, преимущественно основного состава, мощностью от 1 до 6 м. Обломочные руды на восточном фланге рудного тела № 2 представлены элювиальными и коллювиальными брекчиями, сложенными обломками массивного, колломорфного, губчатого пирита и сцементированные магнетит-халькопирит-сфалеритовым агрегатом. На контакте с дайками локализованы массивные пирит-магнетитовые руды с неравномерным распределением основных рудных минералов. Пирит присутствует в виде трещиноватых массивных агрегатов, иногда с реликтовыми участками колломорфного строения, и изометричных обособлений, сходных по морфологии с конкрециями. Для пирита характерно замещение магнетитом. В участках с повышенным содержанием магнетита появляются гнезда хлорита.

Содержание олова в рудных брекчиях составляет 4.05 г/т и достигает 10 г/т в пирит-магнетитовых разностях. В этом типе руд в цементирующей магнетит-халькопирит-сфалеритовой матрице обнаружены изометричные зерна касситерита, иногда с кристаллографическими очертаниями, размером 5–10 мкм. Часто наблюдаются тонкие сростки касситерита с магнетитом. Неожиданным стало обнаружение касситерита в ассоциации с гидроксидом Ga и Ga-содержащей слюдой. В единичном случае в ассоциации с перечисленными минералами установлено зерно кобальтина размером до 5 мкм. В массивных пирит-магнетитовых рудах в магнетите наблюдается равномерное распределение включений касситерита размером до 10 мкм. Значительные содержания Ga (13.33–39.18 г/т) и низкие – Sn (0.2–1.0 г/т) характерны для сдвойникованного (новообразованного) сфалерита полосчатых руд Шемурского месторождения.

В отличие от Шемурского, Ново-Шемурское месторождение залегает на контакте базальтов нижней толщи верхнешемурской подсвиты с дацитами верхней толщи нижнешемурской подсвиты [Злотник-Хоткевич, Трякина, 1979]. Среди руд месторождения выделены брекчиевые (преимущественно пиритовые) и линзовидно-полосчатые магнетит-сфалерит-пиритовые руды. В брекчиях обломки кристаллического пирита сцементированы пирит-халькопирит-сфалеритовым материалом. Полосчатое строение руд обусловлено чередованием пиритовых и магнетитсфалеритовых полос мощностью 0.2–3 см. Довольно часто прослои сливаются, расщепляются по простиранию и выклиниваются. В сфалеритовых полосах встречаются реликтовые зерна пирита или тонкие (2–3 мм) прерывистые прослои из пирита, а основная сфалеритовая масса имеет неоднородное строение в результате избирательного замещения сфалерита магнетитом.

Содержание олова в брекчиях составляет, в среднем, 20 г/т, а в полосчатых рудах установлены максимальные значения – 96.5 г/т. В рудных брекчиях наблюдаются многочисленные выделения касситерита. Его более крупные зерна приурочены исключительно к сдвойникованному сфалериту цементирующей матрицы, тогда как мелкие (2–5 мкм) изометричные зерна располагаются обособленно и реже находятся в сростках с магнетитом. При этом угловатые кристаллы магнетита размером до 50 мкм равномерно распределены в сфалерите. В полосчатых рудах зерна касситерита располагаются как в пиритовых, так и сфалеритовых прослоях. В первых касситерит в сростках с магнетитом или сфалеритом заполняет интерстиции в кристаллическом пирите. В сфалеритовых прослоях касситерит и магнетит в виде разрозненных изометричных зерен располагаются в сфалерите, который содержит реликтовые включения халькопирита и корродирует кристаллы новообразованного пирита. Единственное зерно касситерита размером 10 мкм было обнаружено на контакте пирита и халькопирита.

Таким образом, обогащение оловом обломочных руд Шемурского и Ново-Шемурского месторождений связано с присутствием его собственной минеральной формы – касситерита. Аномальные концентрации Sn – характерная черта высокосреднетемпературных гидротермальных сульфидов [Hannington et al., 1999]. Олово концентрируется в крустификационном халькопирите и сфалерите палеогидротермальных труб «черных курильщиков» [Масленникова, Масленников, 2007]. Структура станнина сходна с халькопиритом и сфалеритом, и поэтому в благоприятных условиях могут образоваться тетраэдрические сульфиды Zn и Cu, обогащенные Sn. Установлено, что олово переносится в высокотемпературных условиях, поэтому считается, что исключительно метаморфизованные колчеданные руды обогащены им [Petersen, 1986]. Гипергенные преобразования сульфидов олова, главным образом, его переход во вторичный касситерит – обычное явление в зоне субаэрального [Viallefond, 1994] и субмаринного [Ауироva et al., 2015] гипергенеза колчеданных руд. В обломочных рудах Яман-Касинского месторождения выявлены рудокласты псевдоморфного апопирротинового пирита, обогащенного оловом (16–36 г/т) [Сафина, Масленников, 2009].

Обогащение кластогенных руд оловом и сопутствующим ему галлием на изученных месторождениях, вероятно, является результатом процессов преобразования обломочных сульфидных отложений. Формирование аутигенного касситерита связано с высвобождением олова при растворении рудных обломков, вероятно, содержащих включения сульфидов олова, и последующей его концентрацией в виде более устойчивого оксида в ассоциации с поздним сфалеритом и магнетитом. Процессы регенерации массивных серно-колчеданных руд, связанные с внедрением даек на Шемурском месторождении, приводили к перераспределению олова с формированием включений касситерита в магнетите.

Работы выполнены по государственной бюджетной теме Института минералогии УрО РАН «Минералогия и геохимия рудных и рудоносных фаций как отражение геологической истории палеогидротермальных систем» и в рамках проекта № 15-11-5-23 Президиума РАН.

Литература

Злотник-Хоткевич А. Г., Трякина Н. П. Особенности зональности руд Ново-Шемурского месторождения (Северный Урал) в сравнении с колчеданными месторождениями Северных Мугоджар // Вопросы генезиса эндогенной зональности колчеданных месторождений. Тр. ЦНИГРИ. Вып. 148. М., 1979. С. 58–62.

Масленникова С. П., Масленников В. В. Сульфидные трубы палеозойских «черных курильщиков». Екатеринбург–Миасс: УрО РАН, 2007. 312 с.

Молошаг В. П., Викентьев И. В. Новые данные о германий-оловянной минерализации колчеданных месторождений Урала // Ежегодник–2008. ИГГ УрО РАН, 2009. С. 220–223.

Пшеничный Г. Н., Шадлун Т. Н., Вяльсов Л. Н., Тронева Н. В., Басова Г. В. Сульфиды олова, меди и железа в колчеданных рудах Южного Урала // Геология рудных месторождений. 1972. № 5. С. 106–111.

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

Тесалина С. Г., Масленников В. В., Сурин Т. Н. Александринское медно-цинковоколчеданное месторождение (Восточно-Магнитогорская палеоостровная дуга, Урал). Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. 228 с.

Трякина Н. П. Некоторые особенности геологического строения и зональности руд Шемурского месторождения // Вопросы генезиса эндогенной зональности колчеданных месторождений. Тр. ЦНИГРИ. Вып. 148. М., 1979. С. 62–65.

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

Hannington M. D., Bleeker W., Kjarsgaard I. Sulfide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Greek deposit. II. The bornite zone // Economic Geology Monograph. 1999. Vol. 10. P. 225–266.

Marcoux E., Leistel J. M. Mineralogy and geochemistry of massive sulfide deposits: Iberian Pyrite Belt // Boletin Geológico y Minero. 1996. Vol. 107 (3). P. 117–126.

Petersen E. U. Tin in volcanogenic massive sulfide deposits: an example from the GecoMine, Manitouwadge District, Ontario, Canada // Economic Geology. 1986. Vol. 81. P. 323–342.

Viallefond L. Cluster analysis on geochemical results from gossans // in: The massive sulphide deposits of the South Iberian Pyrite Province: geological setting and exploration criteria (eds. Leistel J.M. et al.). BRGM, France, 1994. P. 109–229.

М. Е. Притчин, Е. И. Сорока Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург pritchin@inbox.ru

Распределение РЗЭ в кремнекислых вулканитах Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал)

Распределение редких и рассеянных элементов в вулканогенных породах важно для понимания особенностей их формирования. С этой целью нами изучено распределение содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) в кремнекислых вулканитах из рудовмещающей толщи Сафьяновского медноколчеданного месторождения на Среднем Урале. Месторождение находится в пределах Восточно-Уральского поднятия в южной части Режевской структурно-формационной зоны [Язева и др., 1992]. Оно локализовано в вулканитах кислого и среднего состава. Рудовмещающая толща имеет мощность около 500 м. Главная залежь массивных колчеданных руд имеет длину 400 м при ширине до 140 м. Южный фланг залежи резко выклинивается, а северный переходит в серию апофиз, которые представлены массивными и прожилково-вкрапленными сульфидными медными и медно-цинковыми рудами.

Материал проб отбирался в карьере на горизонтах 90-80 м по десяти линиям вдоль и вкрест простирания пород. Анализы на РЗЭ выполнялись в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на масс-спектрометре ELAN 9000 (аналитики Н. В. Чередниченко, О. А. Березикова).

Исследованные породы представлены перекристаллизованными афировыми фельзитами, метасоматически измененными массивными и брекчированными риодацитами и кремнистыми туффитами. Афировые фельзиты имеют полосчатую текстуру, подчеркнутую неравномерным распределением гематита, тонкокристаллическую гранолепидобластовую структуру и сложены кварцем, серицитом и гидросерицитом. Массивные риодациты представлены двумя разновидностями. Первая разновидность представлена флюидальными риодацитами с крупными вкрапленниками кварца и полевого шпата, занимающими до 20 % объема. Кварц представлен округлыми зернами размером до 2 мм, нередко оплавленного облика с включениями перекристаллизованной основной массы, полевой шпат представлен альбитом, обычно пелитизированным. Структура основной массы лепидогранобластовая. Вторая разновидность риодацитов представлена полифировыми разностями, в которых содержатся в большом количестве вкрапленники кварца и полевого шпата разной размерности (0.1-2 мм), занимающие до 40 % объема. Мелкие вкрапленники кварца имеют оплавленную форму. Две разновидности риодацитов подвержены метасоматическим изменениям, которые проявлены в перекристаллизации и карбонатизации основной массы, и замещении порфировых вкрапленников полевого шпата либо магнезитом, либо кварцем с серицитом, либо кварцем с пиритом.

По результатам анализов риодацитов (табл.) можно сделать вывод, что степень их метасоматических преобразований не влияет на соотношения РЗЭ, которые соответствуют таковым для неизмененных вулканитов кислого состава, что было отмечено в работе [Молошаг и др., 2005]. Стекловатые риодациты характеризуются менее выраженной Еu аномалией по сравнению с массивными разностями. Результаты анализов РЗЭ показывают наличие устойчивого минимума концентрации Eu в исследуемых

Таблица

№ пробы	64/13	65/13	66/13	67/13	68/13	69/13	70/13	71/13	72/13	73/13	74/13	75/13	77/13	78/13
La	0.0231	0.0235	0.0231	0.0211	0.0238	0.0152	0.0378	0.0346	0.0348	0.0267	0.0210	0.0354	0.0244	0.0221
Ce	0.0186	0.0184	0.0187	0.0172	0.0202	0.0128	0.0341	0.0300	0.0292	0.0222	0.0169	0.0297	0.0200	0.0181
Pr	0.0156	0.0143	0.0144	0.0131	0.0156	0.0100	0.0275	0.0246	0.0233	0.0177	0.0133	0.0242	0.0153	0.0136
Nd	0.0130	0.0122	0.0118	0.0105	0.0130	0.0082	0.0232	0.0214	0.0196	0.0146	0.0108	0.0212	0.0125	0.0109
Sm	0.0092	0.0085	0.0085	0.0071	0.0095	0.0058	0.0179	0.0167	0.0151	0.0111	0.0079	0.0166	0.0093	0.0077
Eu	0.0013	0.0028	0.0031	0.0030	0.0043	0.0025	0.0038	0.0049	0.0049	0.0041	0.0048	0.0036	0.0047	0.0044
Gd	0.0069	0.0068	0.0061	0.0049	0.0074	0.0041	0.0139	0.0140	0.0116	0.0086	0.0063	0.0135	0.0076	0.0063
Tb	0.0064	0.0055	0.0052	0.0040	0.0065	0.0035	0.0125	0.0126	0.0104	0.0076	0.0055	0.0117	0.0067	0.0054
Dy	0.0065	0.0055	0.0051	0.0039	0.0062	0.0036	0.0122	0.0128	0.0103	0.0075	0.0052	0.0113	0.0064	0.0051
Но	0.0062	0.0055	0.0051	0.0039	0.0061	0.0036	0.0120	0.0128	0.0105	0.0073	0.0052	0.0112	0.0065	0.0051
Er	0.0067	0.0061	0.0055	0.0044	0.0069	0.0040	0.0130	0.0141	0.0116	0.0080	0.0057	0.0127	0.0073	0.0056
Tm	0.0066	0.0062	0.0059	0.0044	0.0070	0.0041	0.0133	0.0143	0.0117	0.0083	0.0059	0.0134	0.0074	0.0057
Yb	0.0069	0.0067	0.0062	0.0048	0.0075	0.0045	0.0142	0.0148	0.0125	0.0087	0.0064	0.0140	0.0079	0.0059
Lu	0.0073	0.0069	0.0063	0.0050	0.0079	0.0047	0.0145	0.0152	0.0129	0.0089	0.0066	0.0141	0.0081	0.0063
Σ REE	0.1343	0.1289	0.1250	0.1073	0.1419	0.0866	0.2498	0.2428	0.2184	0.1613	0.1215	0.1316	0.1441	0.1222
Eu/Eu*	0.1631	0.3683	0.4305	0.5086	0.5128	0.5127	0.2409	0.3205	0.3702	0.4196	0.6804	0.2405	0.5590	0.6317

Содержание РЗЭ (г/т) в кислых вулканитах Сафьяновского медноколчеданного месторождения

Примечание. Пробы 64/13–68/13, 71/13 – флюидальные риодациты; 70/13–75/13 – массивные риодациты; 77/13, 78/13 – брекчированные риодациты; 69/13 – кремнистый туффит. Пробы 64/13–74/13 – породы эффузивной фации, 75/13–78/13 – породы экструзивной фации.

Рис. Нормированные на хондрит [McDonough, Sun, 1995] содержания РЗЭ в кремнекислых вулканитах рудовмещающей толщи Сафьяновского медноколчеданного месторождения.

образцах (рис.), что подтверждают данные расчета величины Eu/Eu* (см. табл.), которая представляет собой отношение измеренного содержания Eu к средним геометрическим значениям приведенных к метеоритному стандарту концентраций Sm и Gd [McDonough, Sun, 1995]. Для свежих, неизмененных разновидностей пород



данная величина близка к единице. В кислых породах изучаемой выборки наблюдается истощение промежуточных РЗЭ (Dy, Ho, Er) по отношению к легким и тяжелым (см. рис.).

Таким образом, изученные кремнекислые вулканиты из рудовмещающей толщи Сафьяновского месторождения относятся к эффузивным, экструзивным и жерловым фациям (см. табл.). На месторождении они переслаиваются с углеродистокремнистыми породами, которые изначально являлись среднедевонскими (эйфельживет) вулканогенно-осадочными морскими образованиями [Чувашов и др., 2011; Ярославцева и др., 2012]. По представлению [Пучков и др., 1990], рудовмещающие вулканиты Сафьяновского месторождения относятся к среднедевонским островодужным комплексам. Они формировались на протяжении среднего и верхнего девона и имеют сходство с породами Магнитогорской зоны Южного Урала.

Литература

Молошаг В. П., Прокин В. А., Удачин В. Н., Сорока Е. И. Распределение редкоземельных и редких элементов в субвулканических породах Сафьяновского месторождения // Ежегодник–2004. ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2005. С. 192–198.

Пучков В. Н., Иванов К. С., Коровко А. В. О возрасте вулканогенных формаций и времени заложения островной дуги на востоке Среднего Урала // Доклады академии наук. 1990. Т. 315. № 5. С. 1203–1205.

Чувашов Б. И, Анфимов А. Л., Сорока Е. И., Ярославцева Н. С. Новые данные о возрасте рудовмещающей толщи Сафьяновского месторождения (Средний Урал) на основе фораминифер // Доклады академии наук. 2011. Т. 439. № 5. С. 648–650.

Язева Р. Г., Молошаг В. П., Бочкарев В. В. Геология Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 1992. 71 с. Ярославцева Н. С., Масленников В. В., Сафина Н. П. и др. Углеродсодержащие алевропелиты Сафьяновского медно-цинково-колчеданного месторождения (Средний Урал) // Литосфера. 2012. № 2. С. 106–123.

McDonough W. F., Sun S.-S. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. Vol. 120. № 3–4. P. 223–253.

М. Н. Анкушев¹, А. М. Юминов^{2, 1}, В. В. Зайков^{1, 2}, В. А. Котляров¹, И. А. Блинов¹ ¹ – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс ankushev_maksim@mail.ru ² – Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе

Старинные медные рудники Никольского рудного поля (Южный Урал)

Никольское рудное поле находится на южном склоне г. Бурома-Тау, в 5 км к востоку от д. Тунгатарово (Башкортостан). Рудное поле приурочено к Магнитогорской мегазоне и локализовано в вулканогенных толщах березовской свиты раннекарбонового возраста [Садрисламов и др., 1961ф]. Выше залегают зилаирские песчаники (D_3) и карбонатные отложения кизильской свиты (C_1) , содержащие многочисленные остатки визейско-серпуховской фауны. Вулканогенные отложения секутся линейными телами гранитоидов, с которыми связаны кварцевые жилы и зоны березитизации [Юминов, Зайков, 2009]. На юго-восточном фланге рудного поля фиксируется небольшая дайка диоритов (рис. 1). Рудные тела образуют серию крутопадающих линз субширотного простирания протяженностью до 100 м и поперечником первые десятки метров. Прожилково-вкрапленное орудененение приурочено к серии кварцевых и карбонат-кварцевых жил в базальтах. На рудном поле находятся три рудника, основная разработка которых происходила в XVIII-XIX вв.: Таш-Казган-1, Таш-Казган-2 и Никольское. Предполагается, что никольские руды ранее использовались для выплавки меди в эпоху ранней бронзы на значительной территории Южного Урала [Черных, 1970]. Их отличительной чертой являются высокие содержания Ад (до сотен г/т) и As.

Целью настоящего исследования стала минералогическая характеристика проявлений Никольского рудного поля. В ходе работы были использованы методы рудной микроскопии (микроскопы Olympus BX51 и Axiolab Carl Zeiss). Состав минералов установлен на электронных микроскопах РЭММА-202М (аналитик В. А. Котляров) и Tescan Vega 3 SBU (аналитик И. А. Блинов).

Рудник Таш-Казган-1 обнаружен в конце XVIII в. по «чудским копям». С башкирского языка название Таш-Казган переводится как «Каменоломня», ранее рудник назывался также Кукушевским. Промышленные разработки начались с добычи медных руд в начале XIX в. [Юминов, Зайков, 2009]. Руды месторождения перерабатывались на Миасском медеплавильном заводе в 50 км к северо-западу от рудника. Позднее, к 60-м гг. XIX в., месторождение было полностью отработано. В настоящее время объект представляет собой серию выработок, самые крупные достигают в поперечнике до 20–30 м и глубиной до 7 м.



Рис. 1. Геологическая схема Никольского рудного поля с рудопроявлениями: А – Таш-Казган-1, Б – Таш-Казган-2, В – Никольское. Составили М. Н. Анкушев, А. М. Юминов.

1 – базальты, 2 – базальты эпидотизированные, 3 – диориты, 4 – зона развития кварцкарбонатных жил и метасоматитов с медной прожилково-вкрапленной минерализацией, 5 – щебнистый материал, 6 – четвертичные отложения, 7 – кварцевые жилы с медной минерализацией, 8 – старинные выработки, 9 – границы выработок, 10 – отвалы, 11 – дорога.

Миасс: ИМин УрО РАН, 2016

Основным объектом добычи являлась сульфидно-кварцевая жила северозападного простирания. Руды представлены продуктами окисления медьсодержащих сульфидов. Из первичных рудных минералов обнаружен халькопирит. Вторичные минералы зоны окисления представлены борнитом, халькозином, ковеллином, малахитом, акантитом (табл. 1). Сульфиды Си содержат примесь Ag (до 4 %). Акантит образует мелкие включения размером 1–2 мкм во вторичных рудах. В срастании с серебросодержащим ковеллином наблюдаются 1–2 мкм включения иодаргирита. Руда Таш-Казганского месторождения характеризуются высокими концентрациями As (до 10 мас. %) [Черных, 1970]. Руды характеризуются следующими содержаниями полезных компонентов: (г/т) Au до 1, Ag 2.9; (мас. %) Cu 0.7, Zn и Pb 0.01, Mo 0.07. Гранит-порфиры содержат 0.03 г/т Au и Ag [Зайков и др., 1994ф].

Таблица 1

№ п/п	№ ан.	Минерал	Cu	Ag	Fe	S	Сумма	Кристаллохимическая формула
1.	22241d	Борнит	63.69	-	10.64	25.20	99.53	Cu _{5.1} Fe _{0.97} S _{4.00}
2.	22241a		76.48	-	2.17	21.08	99.73	$(Cu_{1.83}Fe_{0.06})_{1.92}S_{1.00}$
3.	22241c	Халькозин	76.59	-	1.33	21.45	99.37	$(Cu_{1.8}Fe_{0.04})_{1.84}S_{1.00}$
4.	22241e		76.94	-	1.30	21.60	99.84	$(Cu_{1.8}Fe_{0.03})_{1.83}S_{1.00}$
5.	22241b		67.42	-	1.46	30.93	99.81	$(Cu_{1.1}Fe_{0.03})_{1.13}S_{1.00}$
6.	22241g	Ковеллин	64.89	1.16	-	33.41	99.46	$(Cu_{0.98}Ag_{0.01})_{0.99}S_{1.00}$
7.	22241i		63.55	4.12	-	31.48	99.15	$(Cu_{1.02}Ag_{0.04})_{1.06}S_{1.00}$
8.	22241f	Акантит	-	84.15	2.19	13.66	100.00	$(Ag_{1.83}Fe_{0.09})_{1.92}S_{1.00}$
9.	22061i	Борнит	62.82	0.45	11.04	25.55	99.86	Cu _{4.96} Fe _{0.99} S _{4.00}
10.	22061g		77.93	0.70	0.43	20.90	99.96	$(Cu_{1.88}Fe_{0.01}Ag_{0.01})_{1.9}S_{1.00}$
11.	22062b		77.79	0.50	0.73	20.88	99.90	$(Cu_{1.88}Fe_{0.02}Ag_{0.01})_{1.91}S_{1.00}$
12.	22062g	V	76.88	0.68	1.05	21.34	99.95	$(Cu_{1.82}Fe_{0.03}Ag_{0.01})_{1.86}S_{1.00}$
13.	22062h	лалькозин	77.28	0.58	1.89	19.94	99.69	$(Cu_{1.96}Fe_{0.05}Ag_{0.01})_{2.02}S_{1.00}$
14.	22062i		78.02	0.68	1.31	19.85	99.86	$(Cu_{1.98}Fe_{0.04}Ag_{0.01})_{2.03}S_{1.00}$
15.	22062j		77.04	0.54	1.78	19.92	99.28	$(Cu_{1.95}Fe_{0.05}Ag_{0.01})_{2.01}S_{1.00}$
16.	22062a		67.81	0.97	0.87	30.29	99.94	$(Cu_{1.13} Fe_{0.02} Ag_{0.02})_{1.15} S_{1.00}$
17.	22062c		65.68	0.91	1.23	32.08	99.90	$(Cu_{1.03} Fe_{0.02} Ag_{0.02})_{1.07} S_{1.00}$
18.	22062d	Ковеллин	66.47	1.13	0.75	31.66	100.01	$(Cu_{1.06} Fe_{0.01} Ag_{0.01})_{1.08} S_{1.00}$
19.	22062e		66.90	0.68	0.65	31.55	99.78	$(Cu_{1.07} Fe_{0.01}Ag_{0.01})_{1.09}S_{1.00}$
20.	22062f		65.90	0.32	1.64	31.84	99.70	$(Cu_{1.04} Fe_{0.03}Ag_{0.01})_{1.08}S_{1.00}$

Состав сульфидов из зоны окисления рудопроявлений Таш-Казган-1 и -2, мас. %

Примечание. Здесь и в таблице 2 анализы выполнены на электронном микроскопе РЭММА-202М (аналитик В. А. Котляров), прочерк – элемент не обнаружен. Анализы 1–8 – обр. Тк 888-10 (Таш-Казган-1); анализы 9–20 – обр. Ткн-01 (Таш-Казган-2). Формулы борнита рассчитаны на 4 атома серы, акантита, халькозина и ковеллина – на один атом серы.

Рудник Таш-Казган-2 представляет собой группу небольших карьеров глубиной до 4 м и шурфов с отвалами кварцевых и карбонат-кварцевых жил с сульфидной минерализацией. Площадь распространения выработок составляет 50×120 м. Мощность жил варьирует в пределах 1–5 см, в раздувах может достигать до 0.5 м. Жилы расположены на расстоянии до 1 м друг от друга и образуют отдельные пачки по 3–5 жил в каждой. Они имеют северо-западное простирание, крутое падение (70– 80°) и сложены тонкими сростками зернистых агрегатов кварца и кальцита. В жилах установлены первичные сульфидные минералы и продукты их преобразования в зоне гипергенеза. К первичным минералам относятся халькопирит, сфалерит, теннантит. Вторичные минералы представлены борнитом, халькозином, ковеллином, малахитом, метациннабаритом, арсенатом меди, гематитом и гидроксидами железа (см. табл. 1). Из нерудных минералов обнаружен барит, образующий небольшие, около 10 мкм, ксеноморфные агрегаты в колломорфной массе гидроксидов железа [Тютев и др., 2015].

Иодаргирит и иодбромаргирит образуют ксеноморфные агрегаты размером 5– 20 мкм в гидроксидах железа. Галогениды серебра являются типичными минералами зон окисления рудных месторождений Южного Урала [Белогуб, 2009ф]. Сложные Ag-Hg-S-Br-Cl фазы представляют собой мелкие ксеноморфные агрегаты размером 1–2 мкм в массе гидроксидов железа. По составу обнаруженные минералы близки редким минералам имитериту Ag₂HgS₂ и илтиситу HgAgS(Cl,Br) (табл. 2).

Никольский рудник расположен на южном склоне г. Бурома-Тау. В настоящий момент объект представляет собой серию небольших выработок, реже линейных карьеров размером 10–15 м, глубиной 1–2 до 4 м, с отсыпанными по бортам невысокими оплывшими отвалами. Общее число выработок около 30. Все они сгруппированы на площади 1×2.5 км. Месторождение интенсивно разрабатывалось русскими горнопромышленниками еще с конца XVIII по начало XIX вв. на месте древних, так называемых «тунгатаровских чудских копей». Никольский рудник был полностью отработан и закрыт в 1938 г. К настоящему времени на участке сохранились многочисленные отвалы, полузасыпанные карьеры и обвалившиеся шурфы.

Таблица 2

№ п/п	№ ан.	Минерал	Ag	Hg	Cl	Br	S	Ι	Сумма	Кристалло- химическая формула
1	22061b		44.23	-	-	0.55	-	54.89	99.67	Ag _{0.93} (I _{0.99} Br _{0.01})
2	22061c	Иодар- гирит	45.31	-	-	1.14	_	53.26	99.71	Ag _{0.97} (I _{0.98} Br _{0.02})
3	22061d	<u>P</u>	43.42	-	-	0.51	-	55.19	99.12	$Ag_{0.91}(I_{0.99}Br_{0.01})$
4	22061a	Hg-Ag-S- Br-Cl фаза (илтисит?)	32.00	45.95	2.38	12.67	6.99	_	99.99	$\begin{array}{c} Ag_{1.31}Hg_{1.01}S_{0.97} \\ (Br_{0.70}Cl_{0.30}) \end{array}$
5	22061f	Ад-Нд-S фаза (ими- терит?)	47.96	38.82	_	0.60	12.62	_	100.00	Ag _{2.26} Hg _{0.98} S _{2.00}

Состав галогенидов из зоны окисления	рудопроявлений Таш-Казган-2, мас. %
--------------------------------------	-------------------------------------

П р и м е ч а н и е. Обр. Ткн-01. Формулы минералов рассчитаны: иодаргирит – на сумму анионов, Hg-Ag-S-Br-Cl фаза – на сумму анионов галогенов, Ag-Hg-S фаза – на 2 атома серы.



Рис. 2. Минералы зоны окисления Никольского рудного поля. А – ртутистое золото; Б – иодаргирит; В – иодбромаргирит.

Старинные выработки, вскрывающие медные руды, представлены несколькими оплывшими карьерами глубиной до 30 м при протяженности 50–100 м. Возле выработок сосредоточены отвалы жильного кварца с сульфидной минерализацией и березитизированных пород. Месторождение сопряжено с малыми интрузивными телами и представлено серией сульфидно-кварцевых жил, сопровождаемых метасоматитами. Мощность жил колеблется от нескольких сантиметров до 1 м, протяженность по простиранию – первые десятки метров. В рудных отвалах преобладает прожилково-вкрапленное и гнездовое оруденение [Юминов, Зайков, 2009].

В первичных рудах среди минералов фиксируются теннантит, халькопирит, пирит. Часть сульфидов содержит примесь серебра. Основными рудными минералами зоны окисления являются халькозин, борнит, ковеллин, малахит, азурит, псевдомалахит, хризоколла, корнваллит [Юминов, Зайков, 2009]. Хризоколла образует зеленовато-голубые корочки на кварце. Псевдомалахит образует темно-зеленые радиально-лучистые агрегаты вместе с малахитом и хризоколлой. Среди корочек малахита и хризоколлы обнаружен агрегат ртутистого золота сложной морфологии размером 0.3 мм (рис. 2).

Своеобразие Никольского рудного поля заключается в повышенных содержаниях серебра в кварц-карбонатных метасоматитах. Ранее проявления серебряной минерализации на Южном Урале в каменноугольных вулканитах не отмечались [Овчинников, 1998], и полученные данные расширяют представления о металлогении региона. По северо-западной и субширотной ориентировке карбонат-кварцевых жил предполагается, что они формировались в трещинах отрыва, сопутствовавших коллизионным процессам в раннем карбоне [Металлогения..., 2002].

Авторы благодарны Д. А. Артемьеву за помощь в работе. Исследования поддержаны РФФИ (проект N 16-36-00299_мол_а) и Минобрнауки (госзадание $N 33.2644.2014\kappa$).

Литература

Белогуб Е. В. Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала // Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Миасс, 2009ф. 537 с.

Зайков В. В., Юминов А. М., Зайкова Е. В. и др. Минеральное сырье района историколандшафтного заповедника Аркаим. Отчет. Миасс, 1994ф. 292 с.

Металлогения рядов коллизионных геодинамических обстановок / Под ред. Г. С. Гусева. Т. 1. М.: ГЕОС, 2002. 409 с.

Овчинников Л. Н. Полезные ископаемые и металлогения Урала. М.: Геоинформмарк, 1998. 412 с.

Садрисламов Б. М., Веретенников В. В., Дурнев Ю. Ф. Геологическое строение района верховьев рр. Уй и Миасс. Уфа, 1961ф.

Тютев Я. М., Анкушев М. Н., Блинов И. А. Минералогические особенности медного месторождения Таш-Казган (Южный Урал, республика Башкортостан) // Металлогения древних и современных океанов–2015. Месторождения океанических структур: геология, минералогия, геохимия и условия образования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 215–218.

Черных Е. Н. Древнейшая металлургия Урала и Поволжья / В серии: Материалы и исследования по археологии. № 172. М.: Наука, 1970. 180 с.

Юминов А. М., Зайков В. В. Никольское месторождение серебряно-медных руд (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2009. Модели рудообразования и оценка месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. С. 194–197.

А. С. Целуйко^{1, 2}, Н. Н. Анкушева^{2, 1} ¹ – Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе celyukoa@rambler.ru ² – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

Условия формирования труб «палеокурильщиков» Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал) по данным термобарогеохимии и КР-спектроскопии (научный руководитель В. В. Масленников)

В последние годы накоплено много геологических, геохимических и минералогических данных о гидротермальных системах «черных курильщиков» колчеданных месторождений Урала [Зайков и др., 2001; Масленников, 2006 и др.]. Большое значение в этих исследованиях имеет изучение флюидных включений в прозрачных минералах, позволяющее получать информацию о физико-химических параметрах рудообразующих систем. Целью данной работы является оценка условий формирования и газового состава рудоносных гидротермальных растворов, сформировавших трубы «черных курильщиков» на Юбилейном колчеданном месторождении. Данные исследования продолжают и дополняют работы, начатые в 2015 г. [Целуйко, Анкушева, 2015].

Юбилейное месторождение расположено в Бурибайском рудном районе в пределах силур-девонской Западно-Магнитогорской островной дуги. Шесть рудных тел линзовидной формы залегают на контакте базальтовой и андезит-риолит-дацитовой толщ и реконструированы как пологие сильно разрушенные сульфидные холмы [Масленников, 2006]. Многочисленные хорошо сохранившиеся фрагменты диффузеров

Миасс: ИМин УрО РАН, 2016

и гидротермальных труб «палеокурильщиков» обнаружены в сульфидных брекчиях, залегающих в кровле рудного тела № 2 [Maslennikov et al., 2013]. Стенки каналов сульфидных труб сложены крупнозернистым удлиненным или изометричным халькопиритом с включениями сфалерита, пирита, самородного золота и теллуридов. Оболочка трубы состоит из агрегатов почковидного колломорфного, дендритовидного, тонко- и мелкозернистого пирита, находящихся в халькопиритовом и кварцевом цементе. Осевые каналы «черных курильщиков» заполнены кварцем, кальцитом, кварцем+кальцитом, тальком+кальцитом и сульфидами. Нами были проанализированы флюидные включения в кварце из осевых каналов многоканальных кварц-пиритхалькопиритовых труб (обр. юб-12-20-1; юб-12-21; юб-12-35), а также карбонат из кальцит-пирит-сфалерит-халькопиритовой трубы (обр. юб-11-12).

Исследования флюидных включений проводились в микротермокамере THMSG-600 (Linkam), позволяющей производить измерения температур фазовых переходов в интервале от -196 до +600 °C на микроскопе Olympus BX-51 (Геологический факультет ЮУрГУ, г. Миасс, аналитик Н. Н. Анкушева) с использованием программного обеспечения LinkSys V-2.39. Погрешность измерительной аппаратуры составляет ± 0.1 °C при -20...+80 °C и ± 1 °C – за пределами этого интервала. Солевой состав растворов во включениях оценивался по температурам эвтектик [Борисенко, 1977]. Температуры гомогенизации фиксировались в момент исчезновения газового пузырька при нагревании препарата в термокамере. Концентрации солей в растворах рассчитывались по температурам плавления последних кристаллических фаз [Bodnar, Vityk, 1994]. Проанализировано 125 флюидных включений в кварце и 35 – в кальците. Обработка результатов измерений выполнена в программе Statistica 6.1.

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния определены газовые фазы флюидных включений в кварце кварц-пирит-халькопиритовой трубы (обр. юб-12-21) в лаборатории термобарогеохимии ИГМ СО РАН (г. Новосибирск, аналитик Н. Н. Анкушева) с использованием спектрометра Horiba Lab Ram HR 800 с полупроводниковым детектором. Возбуждение производилось твердотельным лазером (532 нм) мощностью 50 мВт, для получения удовлетворительного соотношения сигнал/шум производилось 10 накоплений по 10 секунд каждое. Оценка молекулярных соотношений газов в пузырьках без учета паров воды проводилась с использованием величин относительного рамановского сечения [Burke, 2001]. Пределы обнаружения зависят от чувствительности прибора, парциального давления каждого газа и формы и размеров индивидуальных включений. Исследовано 12 флюидных включений и снято 53 спектра. Процедуры вычитания фона и сглаживания проведены в программе Origin 8.0.

Кварц из каналов труб «черных курильщиков» представлен полупрозрачными и прозрачными зернами размером до 0.5 см. На периферии каналов в кварце и кальците отмечены многочисленные включения халькопирита, сфалерита и пирита, которые исчезают ближе к центру осевого канала или сменяются фрамбоидальным пиритом. Предполагается, что часть кварца и карбоната формировались синхронно с сульфидами, а часть – после окончания процесса сульфидоотложения.

Флюидные включения распределены в зернах кварца равномерно. Они имеют размеры 10–15, реже 20–30 мкм, округлую, изометричную, часто вытянутую форму, с четкими границами. Присутствуют включения с элементами кристаллографической огранки. Они образуют группы по 3–5 включений и приурочены к участкам прозрачного кварца в центре зерен. По фазовому составу включения относятся к газовожидкому типу (объем газового пузырька при 25 °C составляет 10–15 % от объема включения). Вторичные включения располагаются в виде цепочек или скоплений и





Кварц-1 и кальцит: а – температуры гомогенизации, б – соленость растворов флюидных включений; кварц-2: в – температуры гомогенизации, г – соленость растворов флюидных включений; д – соотношение солености и температур гомогенизации включений: 1 – кварц-1, 2 – кальцит, 3 – кварц-2; SW – соленость морской воды при 25 °C.

приурочены к трещинам в кварце. С двухфазными включениями также ассоциируют однофазные светлые водные и темные газовые включения, имеющие размеры до 5 мкм и округлую форму.

По результатам термометрических исследований выделены 2 генерации кварца: ранний кварц-1, ассоциирующий с кальцитом и сульфидами, и поздний кварц-2. Температуры эвтектики образуют два интервала (-21.0...-22.1 °C (n = 26) и -22.8... -24.0 °C (n = 17)), которые соответствуют солевым системам NaCl-H₂O и NaCl-KCl-H₂O. Более низкие значения $T_{_{Эвт}}$ (-25.7...-28 °C, n = 6) отвечают, вероятно, водно-

Миасс: ИМин УрО РАН, 2016

солевым растворам NaCl с примесями других солей, понижающих Т_{эвт}. Гомогенизация включений происходила в жидкую фазу: для кварца-1 – при 200–230 °C (пик 215–225 °C), для кварца-2 – при 100–170 °C (пик 120–140 °C) (рис. 1а, в). Соленость растворов включений в кварце-1 составляет 4–6 мас. % NaCl-экв. (рис. 1б). В кварце-2 наблюдается бимодальное распределение солености с пиками 1–3 и 4–6 мас. % (рис. 1г). Также присутствуют единичные включения с соленостью менее 1 мас. % и до 8–11 мас. % NaCl-экв. При нагревании некоторых включений от отрицательных температур газовый пузырек перестает перемещаться только при положительной температуре – до 5–12 °C.

Включения в кальците из осевого канала кальцит-пирит-сфалерит-халькопиритовой трубы «черного курилыщика» имеют размеры 5–15 мкм, располагаются равномерно в зернах и ориентированы по их удлинению. Газовые пузырьки во включениях занимают до 10–15 % их объема. Температуры эвтектики растворов отвечают солевым системам NaCl-H₂O и NaCl-KCl-H₂O ($T_{_{ЭВТ}} = -21.7...-21.8$ (n = 3) и -22.9...-23.7 (n = 9)). Распределение температур гомогенизации одномодальное с максимумом 200–220 °C (см. рис. 1а). Среди значений солености преобладает интервал 4.5–6 мас. %.

По результатам КР-спектроскопии флюидные включения в кварце заполнены CH_4 (2917 см⁻¹) с подчиненным количеством N_2 (2331 см⁻¹) (рис. 2, табл.). КР-спектры флюидных включений в кварце сходны. Относительные концентрации N_2 варьируют от 0 до 21.3 мол. %, CH_4 – от 78.7 до 100 мол. %. В четырех включениях N_2 доминирует над CH_4 (до 62–82 и 18–38 мол. %, соответственно). Повышенные содержания CH_4 обычно отмечаются во флюидах гидротермальных сульфидных полей, ассоциирующих с гипербазитами [Леин и др., 2000]. В то же время, присутствие CH_4 может быть связано с восстановлением CO_2 [Xu et al., 2011]. Наличие азота описано во флюидах труб «черных курильщиков» гидротермального поля $TA\Gamma$ [Леин и др., 2000]. Во флюидах золоторудных месторождений присутствие азота связывают с разрушением аммонийсодержащих силикатов вмещающих пород, в которых азот в форме NH_4^+ изоморфно замещает калий [Гибшер и др., 2011].



Рис. 2. Типичные спектры комбинационного рассеяния газового пузырька включения в кварце (обр. Юб-12-21).

Таблица

Состав газов во флюидных включениях в кварце, мол. %

№ п/п	CH_4	N_2	№ п/п	CH_4	N_2
1	83.4	16.6	7	100.0	0.0
2	78.7	21.3	8	37.9	62.1
3	17.2	82.8	9	20.1	79.9
4	83.5	16.5	10	87.7	12.3
5	82.2	17.8	11	86.3	13.7
6	84.1	15.9	12	28.1	71.9

Примечание. Сумма каждого анализа – 100 %.

Ассоциация однофазных газовых и жидкостных, а также сильноразбавленных (менее 1 мас. %) и более концентрированных двухфазных включений свидетельствует о фазовой сепарации флюида на Юбилейном месторождении [Бортников, Викентьев, 2005]. Локальные изменения температур гомогенизации включений в кварце из сульфидной трубы можно объяснить ростовой зональностью осевого канала трубы: 1) на контакте осевого канала с халько-

пиритовой стенкой кварц-1 с включениями сульфидов и кальцит более высокотемпературные ($T_{\text{гом}} = 200-230 \text{ °C}$); 2) центр канала заполнен более низкотемпературным кварцем-2 ($T_{\text{гом}} = 120-140 \text{ °C}$).

Авторы признательны В. В. Масленникову за консультации в работе и С. 3. Смирнову (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) за предоставленную возможность изучения включений в кварце методом спектроскопии КР и обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 14-05-00630.

Литература

Борисенко А. С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–28.

Бортников Н. С., Викентьев И. В. Современное сульфидное полиметаллическое минералообразование в мировом океане // Геология рудных месторождений. 2005. Т. 47. № 1. С. 16–50.

Гибшер Н. А., Томиленко А. А., Сазонов А. М., Рябуха М. А., Тимкина А. Л. Золоторудное месторождение Герфед: характеристика флюидов и РТ-условия образования кварцевых жил (Енисейский кряж, Россия) // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 11. С. 1851–1867.

Зайков В. В., Масленников В. В., Зайкова Е. В., Херрингтон Р. Рудно-формационный и рудно-фациальный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана. Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. 313 с.

Леин А. Ю., Гричук Д. В., Гурвич Е. Г., Богданов Ю. А. Новый тип гидротермальных растворов, обогащенных водородом и метаном в рифтовой зоне срединно-атлантического хребта // Доклады академии наук. 2000. Т. 375. № 3. С. 380–383.

Масленников В. В. Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. 384 с.

Целуйко А. С., Анкушева Н. Н. Физико-химические параметры гидротермальных процессов на Юбилейном медноколчеданном месторождении, Южный Урал // Металлогения древних и современных океанов–2015. Месторождения океанических структур: геология, минералогия, геохимия и условия образования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 101–105.

Bodnar R. J., Vityk M. O. Interpretation of microthermometric data for H_2O -NaCl fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignana-Siena, 1994. P. 117–130.

Burke E. A. J. Raman microspectrometry of fluid inclusions // Lithos. 2001. Vol. 55. № 1. P. 139–158.

Миасс: ИМин УрО РАН, 2016

Maslennikov V. V., Ayupova N. R., Maslennikova S. P. et al. Mineral and chemical peculiarities of vent chimneys from the Yubileynoye VMS deposit at the Early Devonian basalt-boninite basement of West Magnitogorsk arc, the Southern Urals, Russia // 12 SGA Biennial Meeting. Uppsala, 2013. V. 4. P. 1512–1515.

Xu J., Hart C. J., Wang L. et al. Carbonic fluid overprints in volcanogenic massive sulfide deposits: examples from The Kelan volcanosedimentary basin, Altaides, China // Economic Geology. 2011. Vol. 106. P. 145–158.

И. А. Блинов, Е. В. Белогуб, К. А. Новоселов Институт минералогии УрО РАН, г. Muacc ivan_a_blinov@mail.ru

Гипергенные самородные металлы, интерметаллиды, сульфиды и селениды в бурых железняках Юбилейного медноколчеданного месторождения, Южный Урал

Юбилейное медноколчеданное месторождение находится в Баймак-Бурибайском рудном районе Западно-Магнитогорской зоны в междуречье рек Таналык и Бузавлык. Медноколчеданное оруденение приурочено к вулканогенной толще преимущественно основного состава девонского возраста [Медноколчеданные..., 1988]. Золотоносная зона окисления триасового возраста развита над II и III колчеданными залежами и перекрыта угленосными лагунно-морскими осадками среднеюрского возраста [Татарко и др., 1996ф]. К настоящему времени зона окисления отработана. Первичные руды преимущественно сплошные (брекчиевидные, полосчатые и массивные), вкрапленные разности приурочены к подрудным и околорудным метасоматитам. В минеральном составе первичных руд преобладают сфалерит, халькопирит и пирит; из второстепенных минералов отмечаются галенит и пирротин; список редких минералов включает борнит, блеклые руды, теллуриды, самородное золото [Масленников и др., 2014]. В продуктах субмаринного окисления руд (госсанитах) диагностирован клаусталит [Аюпова и др., 2012].

В строении зоны окисления выделяются (снизу вверх): слабоокисленные руды с вторичными сульфидами (мощность зоны от 5–10 до 30 м); зона выщелачивания невыдержанной мощности, представленная фрагментами барит-кварц-пиритовых и кварц-пиритовых (с примесью каолинита) сыпучек; бурые железняки мощностью до 32 м; обогащенные глинистыми минералами продукты размыва бурых железняков, иногда содержащие остатки кораллов. Зона окисления перекрыта углесодержащими юрскими алевритами, мощность которых в современном эрозионном срезе достигает 50–60 м. В основании осадочных отложений наблюдался выдержанный горизонт сульфидизированных базальных конгломератобрекчий. Особенностью зоны окисления Юбилейного месторождения является значительное распространение сидерита в породах «железной шляпы» и отсутствие ярозита [Новоселов и др., 2005].

Среди слагающих бурые железняки гипергенных минералов преобладают гетит, рыхлые гидрогетит-опаловые агрегаты (лимониты) и сидерит, менее распространены гидроксиды марганца, глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит), практически всегда присутствует реликтовый кварц, реже – серицит и гидратированный хлорит. Самородные золото, серебро и медь в бурых железняках были отмечены еще при разведочных работах [Татарко и др., 1996ф]. Тогда же впервые для месторождения были упомянуты селениды – науманнит и клаусталит, но находки этих минералов были связаны с сульфидными ассоциациями нижней части зоны окисления, а их гипергенное происхождение не было обосновано.

В связи с нетипичным для золотоносных зон окисления уральских колчеданных месторождений сидерит-гетитовым составом золотоносной минеральной ассоциации бурые железняки были детально изучены. Исследования проводились на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU с ЭДС Oxford-Instruments X-act (U_{yck} . 20 кВ, $T_{жив}$. 120 сек, аналитик И. А. Блинов). Было изучено шесть образцов, отобранных при отработке зоны окисления в 2003 и 2005 гг. В результате исследований в бурых железняках установлены морфология и состав самородного золота, выявлены теллуриды золота и ряд гипергенных селенидов и сульфидов, включая обогащенные селеном разновидности.

Золото образует многочисленные субмикронные выделения в гидроксидах железа, часто оно приурочено к контакту гидроксидов железа и остаточных зерен кварца. Также золото в виде мельчайших включений обнаружено в халькопирите, заключенном в гидроксидах железа. Для золота характерна постоянная примесь Cu от 2.60 до 6.6 мас. %, при этом содержания серебра составляют 0–0.51 мас. %.

Медь золотистая ($Cu_{0.59}Au_{0.33}Ag_{0.04}Zn_{0.03}$)_{1.00} в виде зерна размером 5 мкм найдена на контакте кварца и гидроксидов железа.

Теллуриды золота диагностированы по качественному ЭД-спектру. Минералы образуют агрегаты мелких зерен размером до 3 мкм на контакте халькопирита и гидроксидов железа и цепочки зерен, подчеркивающие зональность колломорфного агрегата гидроксидов железа.

Золото и медь – типичные минералы «железной шляпы» [Emmons, 1917 и многие другие], но обогащение золота медью считается типичным для первичных минеральных ассоциаций месторождений, залегающих в гипербазитах [Петровская, 1973], а также для богатых медью окисленных руд [Азовскова и др., 2016, настоящий сборник]. Находки меди с примесью золота и теллуридов золота в природных зонах окисления нам не известны. Однако техногенное золото, обогащенное медью, установлено в торфах, дренирующих кислотные воды отвалов Урского золото-сульфидного месторождения [Муаgkaya, 2016].

Среди гипергенных халькогенидов в бурых железняках Юбилейного месторождения установлены клаусталит, пирит, халькопирит, сфалерит и сульфиды меди.

Клаусталит образует включения размером до 3 мкм в гидроксидах железа. Минерал диагностирован по качественному ЭД-спектру, на котором также присутствуют пики Sb или Te. Гипергенный клаусталит описан в сыпучках зоны выщелачивания Гайского [Зайков, Сергеев 1993], Западно-Озерного, Джусинского и Юбилейного колчеданных месторождений [Belogub et al., 2008], в бурых железняках Амурского месторождения [Блинов, 2015]. Клаусталит также обнаружен в продуктах субмаринного окисления Молодежного месторождения [Аюпова, Котляров, 2011].

Гипергенный халькопирит тесно ассоциирует с сидеритом. Он образует субмикронные, часто идиоморфные, включения в сидерите и гидроксидах железа, иногда микродрузы «трассируют» контакты между сидеритом и гидроксидами железа.

Миасс: ИМин УрО РАН, 2016

Также халькопирит встречается в виде включений в охристых лимонитах и опалоподобных массах, заместивших фрагменты вмещающих силикатных пород. Иногда кристаллический халькопирит выполняет микрополости, образует тончайшие губчатые срастания с гидроксидами железа. Редко в центре выделений халькопирита заключены сфалерит или пирит. Химический состав халькопирита варьирует за счет примеси Se (до 6.77 мас. %). Как правило, повышенные концентрации селена характерны для халькопирита, ассоциирующего с гидроксидами железа. Морфология халькопирита однозначно свидетельствует о его гипергенном происхождении. Повышенные концентрации селена на колчеданных месторождениях Урала связаны, преимущественно, с высокотемпературным крустификационным халькопиритом труб палеогидротермальных «курильщиков» [Масленников и др., 2014]. Упоминания о гипергенном халькопирите в литературе не встречаются.

Гипергенные сульфиды меди встречены в виде включений в сидерите и гетите. Иногда эти включения идиоморфны, но чаще имеют сложную форму и заливистые контакты, которые скорее указывают на их реликтовый характер. В составе гипергенных сульфидов меди всегда присутствует примесь железа, достигая 8.37 мас. %. Соотношение (Cu+Fe) : S в рассчитанных формулах варьирует от 1.16 : 1 до 1.82 : 1. Вторичные сульфиды меди типичны для зоны окисления сульфидных месторождений [Emmons, 1917], на Юбилейном месторождении они были широко распространены в нижних частях зоны окисления.

Сфалерит найден в виде кристаллов размером до 10–15 мкм, заключенных в оторочку кристаллического селенистого халькопирита. Сфалерит содержит примеси Se до 2.35 и Fe до 5.56 мас. %. На Южном Урале гипергенный сфалерит без селена ранее был описан в сажистых «сыпучках» Западно-Озерного, Джусинского, Александринского и других месторождений [Belogub et al., 2008].

Пирит в виде редких колломорфных или фрамбоидальных агрегатов размером до 5 мкм слагает ядра халькопиритовых микроконкреций в сидерите. Состав соответствует стехиометрической формуле. Следует отметить, что в базальных конгломератах перекрывающей толщи пирит распространен очень широко. Он замещает органические остатки, образует фрамбоиды и цементирует обломки силикатных пород. Для пирита из этой ассоциации характерна примесь As от 0.7 до 1.5 мас. %. На возможность образования гипергенного пирита в нижней части зоны окисления указывал еще У. Эммонс [Emmons, 1917].

Таким образом, помимо минералов, типичных для зон окисления и описанных уже в первых систематических работах, в бурых железняках Юбилейного месторождения выявлены гипергенные медьсодержащее золото и природный сплав золота и меди, теллуриды золота, селениды (клаусталит), халькопирит и сфалерит, содержащие селен.

Возможность обогащения селеном нижней части зоны окисления, в том числе и в форме собственных минералов, была продемонстрирована эмпирически и обоснована термодинамическими расчетами ранее [Belogub et al., 2008]. Однако для верхней части зоны окисления такие находки пока единичны и относятся к месторождениям, залегающим в осадочных толщах с карбонатными породами [Блинов, 2015]. «Железная шляпа» Юбилейного месторождения имеет необычный сидеритовый минеральный состав, вероятно, обусловленный процессами обмена веществом с перекрывающими осадками, обогащенными древесными остатками, о чем свидетельству-

ет аномально легкий изотопный состав углерода сидерита [Новоселов и др., 2005]. По-видимому, столь необычный набор акцессорных минералов и селеновая специфика связаны, с одной стороны, с термодинамическими особенностями поведения селена в условиях зоны окисления [Belogub et al., 2008; Вишневский, Белогуб, 2016, настоящий сборник], и с другой – с уникальным сочетанием геологических условий формирования зоны окисления Юбилейного месторождения.

Работа поддержана проектом Российского научного фонда № 14-17-00691.

Литература

Аюпова Н. Р., Котляров В. А. Первая находка селенидов в колчеданных рудах Молодежного медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал) // Минералогия Урала–2011. Мат. VI Всерос. сов. Миасс–Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 116–118.

Аюпова Н. Р., Целуйко А. С., Масленников В. В. Минеральный состав слоистых сульфидных руд Юбилейного медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал) // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий. Мат. IX межрегион. конф. Уфа, 2012. С. 14–17.

Блинов И. А. Самородные металлы, селениды, галогениды и ассоциирующие минералы из бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений (Южный Урал) // Ли-тосфера. 2015. № 1. С. 65–74.

Зайков В. В., Сергеев Н. Б. Зона гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал) // Геология рудных месторождений. 1993. № 4. С. 20–32.

Масленников В. В., Аюпова Н. Р., Масленникова С. П., Третьяков Г. А., Мелекесцева И. Ю., Сафина Н. П., Белогуб Е. В., Ларж Р. Р., Данюшевский Л. В., Целуйко А. С., Гладков А. Г., Крайнев Ю. Д. Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Челябинск: Челябинский Дом Печати, 2014. 339 с.

Медноколчеданные месторождения Урала: Геологическое строение / Прокин В. А., Буслаев Ф. П., Исмагилов М. И. и др. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 242 с.

Новоселов К. А., Белогуб Е. В., Садыков С. А. Золотоносная зона гипергенеза Юбилейного месторождения (Ю. Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2005. Формирование и преобразование месторождений на разновозрастных океанических окраинах. Миасс: УрО РАН, 2005. Т. 1. С. 198–203.

Петровская Н. В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса). М.: Наука, 1973. 347 с.

Татарко Н. И. и др. Залежи бурых железняков Юбилейного месторождения. Отчет о предварительной разведке с подсчетом запасов на 01.12.1996. 1996, фонды ЮВГРЭ.

Belogub E. V., Novoselov K. A., Yakovleva V. A. Spiro B. Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VHMS deposits from the South Urals // Ore Geology Reviews. 2008. Vol. 33. N 3–4. P. 239–254.

Emmons W. H. The enrichment of ore deposits Washington. Government printing office, 1917. 537 p.

Myagkaya I. N., Lazareva E. V., Gustaytis M. A., Zhmodik S. M. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 2: Reprecipitation on natural peat // Journal of Geochemical Exploration. 2016. Vol. 165. P. 8–22.

Д. А. Артемьев^{1, 2}, И. Ю. Мелекесцева¹, Г. А. Третьяков¹ ¹ – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс artemyev@mineralogy.ru ² – Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе

Геологическое строение и состав рудовмещающей толщи Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения (Южный Урал): новые данные

В 2012 г. ОАО «Башкирская медь» начало отработку карьером Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения в Главном Уральском разломе, и сейчас оно является единственным на Урале отрабатываемым колчеданным месторождением в ультрамафитах. В настоящей работе дана информация о геологическом строении месторождения по результатам картирования карьера в 2012–2015 гг.

Месторождение находится в 15 км к западу от пос. Акъяр (Республика Башкортостан), на левом берегу р. Тиргамыш. Оно залегает в ультрамафитах Байгускаровского альпинотипного массива, который полого (30–40°) погружается на север под вулканогенно-осадочные толщи Магнитогорской зоны (рис. 1). Рудное тело линзовидной формы, достигает в поперечнике 150–200 м при мощности от 6 до 40 м, локализовано непосредственно в серпентинитах, имеет северное падение под углами 30–35° и прослежено до глубины 130 м [Бучковский, 1966ф]. Руды представлены халькопирит-марказитовыми, халькопирит-пиритовыми и пирит-марказитовыми типами, сменяющимися в лежачем боку магнетит-гематитовым, а по восстанию – бурыми железняками. Главные рудные минералы – пирит, марказит, халькопирит, второстепенные и редкие – магнетит, пирротин, кубанит, кобальтин, никелин, линнеит, полидимит, валлериит, арсенопирит, самородная медь, гематит, ильменит, хромшпинелиды и золото [Мелекесцева, 2007].

Подрудная зона месторождения представлена меланжированными апогарцбургитовыми серпентинитами с аподунитовыми блоками, которые рассекаются дайками габбро-пегматитов. В лежачем боку залежи серпентиниты превращены в талькиты, которые слагают линзу мощностью до нескольких метров и протяженностью до 100 м. Контакты между блоками тектонические, сложены рыхлыми глинками трения и зеркалами скольжения, трещинные зоны частично заполнены вторичным магнезитом.

Серпентиниты сложены микрозернистыми агрегатами β-лизардита, окаймленными выделениями магнетита и образующими петельчатые полигонально-зернистые структуры размером до 2 мм, и зернами пироксенов, замещенных баститом. Акцессорная минерализация представлена хромшпинелидами и магнетитом с размером зерен до 3 мм. По химическому составу серпентиниты варьируют незначительно и сходны с таковыми других участков Байгускаровского массива (табл.). Талькиты представлены практически мономинеральными разностями талька с размером чешуек до 0.1–0.3 мм. Редко наблюдаются реликты серпентиновых минералов и включения хромшпинелидов и магнетита размером до 1.5–2 мм. Талькиты характеризуются пониженными содержаниями MgO (см. табл.), а также обеднены легкими РЗЭ и обогащены тяжелыми (рис. 2а). Пироксениты представлены темно-зелеными крупнозернистыми (размер зерен до 1 см) породами, состоящими из пироксена с включениями плагиоклаза и акцессорного магнетита, а также вторичных карбоната и серпентина. Габбро-пегматиты представлены гигантозернистыми (размер зерен до 1.5 см)



Рис. 1. Геологическая схема (а) и разрез (б) карьера Дергамышского месторождения по состоянию на июль 2015 г.

1 – апогарцбургитовые серпентиниты с блоками аподунитовых серпентинитов подрудной зоны; 2 – меланжированные серпентиниты надрудной зоны; 3 – серпентинитовые конгломерато-брекчии и песчаники; 4 – талькиты; 5 – околорудная вулканогенно-обломочная пачка с линзами хлоритолитов, алевролитов и реликтами пикробазальтов; 6 – надрудная вулканогенная пачка (бониниты, базальты, андезибазальты, андезиты, дациты); 7 – обломочная вулканогенная толща с прослоями кремней и алевролитов; 8 – полимиктовые брекчии и песчаники с линзами алевролитов; 9 – темно-серые и лиловые алевролиты с кремнями; 10 – светло-серые и желтые алевролиты с прослоями кремней; 11 – рудное тело; 12 – находки рудокластитов в обломочной вулканогенной толще; 13 – тальк-кальцит-кварц-пирит-сидеритовые образования; 14 – тектонические разломы; 15 – тектонические границы серпентинитовых тел; 16 – неявная граница талькитов; 17 – контуры древнего карьера; 18 – контуры современного карьера; 19 – линия разреза.

Миасс: ИМин УрО РАН, 2016

№ п/п	№ пробы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H_2O^2	П.П.П.	P_2O_5	Сумма	Порода
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Подрудная зона																
1	Дер-13-6	38.80	0.03	0.39	4.44	1.33	0.05	38.08	2.34	0.03	0.02	0.54	13.84	< 0.05	99.89	
2	Дер-13-11	39.18	0.05	0.31	6.85	1.20	0.07	38.24	< 0.01	0.03	0.02	0.72	12.96	< 0.05	99.63	
3	Д-9	39.22	0.02	0.44	7.24	0.79	0.08	38.57	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.56	12.74	< 0.05	99.66	Comment
4	Дер-13-13	40.50	0.03	0.40	3.46	2.64	0.05	38.74	0.26	< 0.01	< 0.01	0.48	12.96	< 0.05	99.52	Серпентинит
5	Дер-13-15	40.00	0.02	0.37	7.01	0.96	0.05	38.08	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.70	12.62	< 0.05	99.81	
6	Дер-13-20	40.34	0.02	0.43	5.80	1.25	0.06	37.85	< 0.01	0.01	< 0.01	0.68	13.46	< 0.05	99.90	1
7	Дер-13-4	54.04	0.03	2.51	1.36	4.31	0.10	26.09	5.55	0.04	0.03	0.66	5.04	< 0.05	99.76	
8	Дер-13-18	57.15	0.02	0.70	1.06	3.43	0.04	30.86	< 0.01	0.02	< 0.01	0.28	6.02	< 0.05	99.58	T
9	Дер-13-19	58.45	0.03	1.15	0.88	5.77	0.03	28.53	< 0.01	0.02	< 0.01	0.18	4.54	< 0.05	99.58	Галькит
10	Д-116	56.34	0.06	2.16	1.08	5.98	0.04	28.43	< 0.01	0.08	< 0.01	0.32	5.26	< 0.05	99.75	
11	Д-118	47.83	0.06	1.55	6.05	3.81	0.07	25.80	4.60	0.10	0.01	0.32	9.26	< 0.05	99.46	Пироксенит
12	Дер-13-16	35.28	0.27	20.70	1.37	8.52	0.22	13.76	9.70	0.08	0.03	0.82	8.94	< 0.05	99.69	Метасоматит по габбро
]	Рудная	зона								
13	Д-13с	40.81	0.57	15.32	3.89	13.33	0.26	14.95	< 0.01	0.64	< 0.01	1.12	8.64	0.10	99.63	Пикро- базальт
14	Д-40	26.95	0.59	16.12	8.65	18.93	0.09	15.10	1.36	0.05	0.01	1.14	9.41	1.00	99.40	Vacabura
15	Д-40 б	29.13	0.57	16.23	6.76	16.99	0.10	18.20	< 0.01	0.01	< 0.01	1.32	10.18	0.17	99.66	
16	Д-104	27.37	0.59	13.08	12.26	15.45	0.05	15.66	2.10	0.11	< 0.01	1.50	10.46	1.18	99.81	люритолит
17	Д-114	34.77	0.42	8.82	17.09	15.34	0.03	7.83	0.85	0.83	0.68	2.94	9.74	0.39	99.73	

Химический состав пород рудовмещающей толщи Дергамышского месторождения

Окончание табл

17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
	99.84	0.10	10.32	1.26	< 0.01	< 0.01	0.07	18.81	0.12	16.24	5.85	16.19	0.75	30.16	Д-13-25	18
]	99.97	.21	11.02	0.64	< 0.01	0.52	0.08	26.77	0.19	8.71	7.06	16.62	0.67	27.48	Д-55	19
	Надрудная зона															
Бонинит	99.47	0.19	8.30	1.74	0.52	1.81	5.52	12.83	0.43	4.45	2.53	10.84	0.54	49.77	Дер-14-67	20
	99.34	0.09	4.08	0.70	0.15	0.05	6.02	15.54	0.16	5.46	1.83	12.49	0.40	52.37	Дер-14-63	21
Базальт	99.96	0.15	5.68	4.96	0.55	1.77	6.05	6.75	0.15	4.13	7.96	14.23	1.20	46.38	Дер 14-59	22
	99.44	0.16	4.33	1.40	0.20	5.23	2.91	5.58	0.17	7.54	5.20	14.96	1.15	50.61	Дер 14-58	23
	99.60	0.25	4.92	2.90	0.43	5.77	0.91	3.44	0.15	0.57	11.25	16.27	1.25	51.49	Дер 14-54	24
Андези- базальт	99.52	0.20	4.36	2.90	0.41	2.08	5.45	5.13	0.11	2.93	4.70	15.96	1.22	54.07	Дер 14-61	25
	100.02	0.20	4.66	1.36	0.28	3.66	3.36	5.18	0.22	6.93	3.57	13.17	1.06	56.37	Дер 14-57	26
Андезит	99.73	0.17	2.60	1.28	0.35	2.14	5.00	3.09	0.16	3.72	4.71	13.84	1.07	61.60	Дер 14-14	27
Дацит	99.76	0.17	2.26	0.48	0.49	4.48	2.93	2.26	0.13	4.13	3.81	13.87	1.00	64.03	Дер 14-62	28
	99.91	0.16	2.20	0.52	0.65	3.43	4.13	1.44	0.08	2.65	2.67	13.63	1.04	67.31	Д-123	29

Примечание. Силикатный анализ проводился в Южно-Уральском центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья (Институт минералогии Уро РАН, г. Миасс) по стандартной методике 163-Х. Аналитики М. Н. Маляренок, Т. В. Семенова.


Рис. 2. Распределение РЗЭ в породах Дергамышского месторождения (по результатам ICP-MS-анализа, аналитики: Г. Ф. Лонщакова, К. А. Филиппова, М. С. Свиренко): а – серпентиниты и тальковые метасоматиты; б – вулканиты надрудной зоны, хлоритолиты и вулканиты рудоносного уровня; в – магнезиальные вулканиты и интрузивы.

хлоритизированными породами, состоящими из плагиоклаза, пироксена и хлорита с редкими зернами серпентинизированного оливина и магнетита. Породы обогащены MgO (см. табл.) и сходны по распределению РЗЭ с вышележащими вулканитами (рис. 2в).

Рудная зона представлена собственно рудным телом пирит-марказит-халькопиритовых руд и перекрывающими его прослоями хлоритолитов нередко с шаровой отдельностью и реликтами пикробазальтов, а также слоев темно-серых и лиловых алевролитов. Сульфидная залежь сложена кластогенными и метасоматическими массивными рудами. Пирит-марказитовые руды в основании рудного тела и в зонах выклинивания формируют метасоматические разности. Нижняя часть рудного тела сложена преимущественно пиритовыми рудами, замещающими серпентиниты. На северо-восточной выклинке было обнаружено трубообразное тело пиритсидеритовых руд размером ~1 м и сопровождающий его шлейф обломков. Тело сложено зернами сидерита и пирита размером до 8 мм с примесью кварца, кальцита, талька и оторочкой черных хлоритолитов.

Хлоритолиты широко представлены в рудной зоне в виде слоев и линз мощностью до 1.5 м. Они нацело сложены смектитизированным хлоритом, по составу относящимся к магнезиально-железистым разностям (Fe_{2.28-2.48}Mg_{2.17-2.34}Al_{1.21-1.32}Ca_{0.00-0.02})_{5.86-5.93} (Al_{0.97-1.18}Si_{2.87-3.03}O₁₀)(OH)₈. Хлоритолиты встречаются как однородные, так и с шаровой отдельностью и реликтовыми «тенями» плагиоклазовых включений, иногда интенсивно пиритизированы и апатитизированы. Местами хлоритолиты содержат включения или сменяются прослоями и линзами темно-серых алевролитов мощностью до 30-40 см. Распределение РЗЭ в хлоритолитах соответствует таковому в вулканогенных и интрузивных породах месторождения, незначительно отличаясь лишь в области ЛРЗЭ (рис. 26). Это указывает на их образование по базальтоидам или их обломочным разностям, что подтверждается находкой подушки пикробазальта в этой толще (см. табл.). Пикробазальт представлен темно-серо-зеленой микрозернистой однородной породой, сложенной серпентинизированным и хлоритизированным материалом, развивающимся по реликтовым зернам оливина, пироксена и плагиоклаза, «тени» которых наблюдаются в проходящем свете. По составу он отвечает границе пикрита и пикробазальта (см. табл.). Распределение РЗЭ в пикробазальте также сходно с вулканитами вышележащей вулканогенной толщи (рис. 26). На флангах границей рудоконтролирующего уровня служит тектоническая зона рассланцевания, в которой на востоке карьера в маломощном вулканогенно-обломочном слое с окварцованными серпентинитами и вулканитами, найдены халькопирит-пиритовые рудокласты размером до 5 см. На западном фланге на этой границе выявлена линза марказит-пиритовых руд видимой мощностью более 15 м.

Надрудная зона представлена серпентинитовой пластиной, включающей толщи серпентинитовых конгломератов, брекчий и песчаников, местами с линзами кремней, которая перекрыта вулканогенно-осадочной толщей. Данная толща сложена подушками и лавами базальтов, андезитов, дацитов с прослоями лавокластитов и редкими линзами алевролитов. Серпентиниты представлены меланжированными апогарцбургитовыми разностями и по составу сходны с таковыми из подрудной зоны. Между меланжированными и конгломератовыми серпентинитами вскрыты тела полимиктовых брекчий, содержащих обломки серпентинитов, вулканитов и алевролитов, которые, в свою очередь, переходят в крупно-, а затем и мелкозернистые песчаники и алевролиты.

На серпентинитовых конгломератах и алевролитах несогласно залегает вулканогенная пачка мощностью до 70 м (см. рис. 1). Она сложена базальтовыми лавами и потоками с подушечной отдельностью и прослоями андезибазальтов, андезитов и дацитов (см. табл.). Верхняя часть вулканогенной пачки сильно трещиновата, рассланцована и ожелезнена. В основании пачки наряду с потоками базальтоидов установлены подушечные разности бонинитов (см. табл.). Бониниты сложены игольчатыми, скелетными и коробчатыми зернами Mg-пироксена и плагиоклаза (размер зерен по удлинению до 1.2 мм) с небольшим количеством вкрапленников оливина и кварца. Из акцессорных минералов найдены хромшпинелиды, магнетит и пирит. По распределению РЗЭ бониниты сходны с другими вулканогенными породами перекрывающей пачки, околорудными пикробазальтами и подрудными габбро (см. рис. 2в), что говорит о едином магматическом источнике при формировании надрудной толщи. Надрудная толща перекрыта пластиной верхнедевонских алевролитов и кремней мощностью до 150 м.

Таким образом, руды на Дергамышском месторождении формировались на серпентинитах, в том числе замещая их. Перекрывающий слой представлен черными хлоритолитами, содержащими реликты пикробазальтов. По содержанию и распределению РЗЭ хлоритолиты сходны с вулканитами и дайковым комплексом, что указывает на их формирование по вулканогенному протолиту, а также на общность их магматогенных источников. Присутствие пикритов и бонинитов в основании перекрывающей вулканогенно-осадочной толщи указывает на ее образование в обстановке начальной стадии образования островной дуги [Дубровский, 2009]. Рудоотложение на Дергамышском месторождении вероятнее всего связано с пикробазальтбонинитовым вулканизмом на серпентинитовом субстрате при зарождении в раннем девоне Ирендыкской островной дуги. В позднем девоне при коллизии произошло перекрытие рудного тела серпентинитовой пластиной.

Работы поддержаны государственной бюджетной темой ИМин УрО РАН «Минералогия и геохимия рудных и рудоносных фаций как отражение геологической истории палеогидротермальных систем». Авторы благодарят В. В. Зайкова, В. В. Масленникова и В. Г. Кориневского за обсуждение результатов работ.

Литература

Бучковский Э. С. Отчет о результатах поисково-ревизионных работ на силикатный и сульфидный никель, выполненный Байгускаровской геолого-поисковой и Байгускаровской геофизической партиями в 1964–1966 гг. Уфа, 1966ф.

Дубровский М. И. Бониниты: петрохимия, систематика, петрогенезис // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12. № 3. С. 436–446.

Мелекесцева И. Ю. Гетерогенные кобальт-медноколчеданные месторождения в ультрамафитах палеостроводужных структур. М.: Наука, 2007. 245 с.

> *А. А. Компанченко* Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты komp-alena@yandex.ru

Сг-Ті-V минералы в протерозойских колчеданных рудах Южно-Печенгской структурной зоны, Кольский регион (научный руководитель А. В. Волошин)

Южно-Печенгская структурная зона (ЮПСЗ) является частью Печенгско-Варзугской нижнепротерозойской рифтогенной структуры в северо-западной части Кольского региона. Колчеданные пирротиновые руды развиты на участке Брагино, который расположен в осевой части ЮПСЗ. Центральная его часть представлена метапикробазальтами. На северном и южном флангах участка развиты вулканогенноосадочные образования, преобразованные в кварциты, березиты, листвениты, альбититы [Ахмедов и др., 2004]. По текстурным признакам руды разделены на четыре типа: массивные, полосчатые, вкрапленные и брекчиевидные. Главными рудными минералами являются пирротин, марказит, пирит, халькопирит, сфалерит, ильменит.

Изучение минералов колчеданных руд выполнялось на оптическом микроскопе Axioplan, сканирующем электронном микроскопе LEO-1450 с оценкой состава минеральных фаз посредством энергодисперсионного спектрометра Quantax, электронно-зондовом микроанализаторе Cameca MS-46. Исследования минералов проведены в Геологическом институте КНЦ РАН, аналитик А. В. Базай. Для многих минералов автором выполнена регистрация рамановских спектров на спектрометре Almega XR ThermoScientific, микроскоп Olympus BX51, объектив 100×, лазер 532 нм в Институте геологии КарНЦ РАН.

Изучение минеральных ассоциаций колчеданных руд ЮПСЗ позволило получить новые данные о ванадиевой минерализации в этих рудах. Ранее было установлено, что ванадий входит в состав минералов группы шпинели (кулсонит, V-содержащий хромит), группы кричтонита (кричтонит, сенаит, линдслейит, давидит-(Ce), давидит-(La)), рутила, ильменита [Компанченко и др., 2015a, б].

Минералы группы шпинели. Находка кулсонита (FeV₂O₄) в рудах ЮПСЗ является второй находкой в Кольском регионе и России. Минерал обнаружен в виде ограненных октаэдрических кристаллов и сростков (рис. 1а–в). В срастании с кулсонитом установлен флогопит с содержанием V_2O_3 до 5 мас. % (рис. 1в). Нередко кулсонит находится в тесном срастании с ильменитом, рутилом и минералами группы кричтонита (рис. 1г–е). Индивиды кулсонита характеризуются фазовой неоднородностью, обусловленной наличием реликтов V-содержащего хромита в центральных



Рис. 1. Морфология (а–в) и ассоциации (г–е) минералов группы шпинели (в – сросток кулсонита с V-содержащим флогопитом (пластинка на грани зерна)).

Сои – кулсонит, Mgt – магнетит, Rt – рутил, Ilm – ильменит, Po – пирротин, Sp – сфалерит, Mrc – марказит, Ght – гетит, Qtz – кварц.

0	V-содержащий		Кулсонит		M
Оксиды	хромит	1	2	3	Магнетит 44.13 0.36 0.28 - 0.65 53.15 0.35 0.07 0.08 0.69 100.00 1.773 0.013 0.011 - 1.797 0.025 1.922 0.013 0.003 0.005 0.033
FeO	30.33	33.18	33.63	34.03	44.13
ZnO	4.71	0.68	2.84	2.46	0.36
MnO	0.52	-	0.21	0.05	0.28
MgO	0.30	0.41	-	-	-
V_2O_3	21.70	37.59	39.66	45.97	0.65
Fe ₂ O ₃	8.36	14.84	12.39	10.68	53.15
Cr ₂ O ₃	31.85	6.40	10.98	6.26	0.35
TiO ₂	0.45	5.46	0.43	0.49	0.07
Al_2O_3	3.04	0.95	1.11	1.63	0.08
SiO ₂	-	0.90	0.13	-	0.69
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	Форму	льные коэф	фициенты		
	Стр	уктурная по	эзиция А		
Fe ²⁺	0.961	1.057	1.091	1.09	1.773
Zn	0.132	0.019	0.081	0.070	0.013
Mn	0.017	0.000	0.007	0.002	0.011
Mg	0.017	0.023	0.000	I	—
Сумма А	1.126	1.100	1.179	1.163	1.797
	Стр	уктурная по	эзиция В		
V ³⁺	0.659	1.148	1.233	1.414	0.025
Fe ³⁺	0.238	0.425	0.362	0.308	1.922
Cr	0.954	0.193	0.337	0.190	0.013
Ti	0.013	0.156	0.013	0.014	0.003
Al	0.136	0.043	0.051	0.074	0.005
Si	0.000	0.034	0.005	_	0.033
Сумма В	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

Химический состав минералов группы шпинели

Таблица 1

Примечание. Формульные коэффициенты рассчитаны на четыре атома кислорода. Разделение на структурные позиции произведено в соответствии с общей формулой минералов группы шпинели AB₂O₄. Прочерк – элемент не обнаружен.

частях кристаллов, в то время как краевые участки сложены кулсонитом. Часто в виде каймы вокруг мелких зерен кулсонита (размером менее 50 мкм) образуется магнетит (рис. 1г). Толщина таких кайм изменяется от нескольких микрометров до полного замещения кулсонита и формирования псевдоморфоз магнетита. Магнетит также встречается в виде включений микрокристаллов октаэдрической огранки в прожилках гетита.

Кулсонит из колчеданных руд ЮПСЗ характеризуется крайне изменчивым соотношением элементов в октаэдрической позиции. Так, содержание Cr_2O_3 варьирует от 5 до 23 мас. % (табл. 1). В кулсоните и V-содержащем хромите установлены примеси Zn, Mn, Al, Ti, Si. В магнетите в качестве примесей присутствует V_2O_3 до 1 мас. %, а также следы Cr, Zn, Si, Mn (см. табл. 1). Химический состав кулсонита, отличается от такового, найденного в колчеданах Пирротинового ущелья Прихибинья [Карпов и др., 2013], повышенным содержанием Cr и Fe.

Все минералы группы шпинели были подтверждены рамановскими спектрами, отвечающими эталонам соответствующих минеральных видов.

Минералы группы кричтонита. Ранее в колчеданных проявлениях ЮПСЗ были установлены кричтонит, сенаит, линдлейит, давидит-(La) и давидит-(Ce) [Компанченко и др., 2015а]. Проведенные исследования показали, что доминирующими минеральными видами являются кричтонит и сенаит. Кричтонит обычно слагает центральную часть зерен, а сенаит образует краевые каймы (рис. 2). Обнаруженные минералы группы кричтонита находятся в тесной генетической связи с рутилом, ильменитом, а также кулсонитом (рис. 2a). Находкой стало обнаружение самостоятельных выделений сенаита в массивных пирротиновых рудах. Все минералы группы кричтонита характеризуются повышенным содержанием V_2O_3 , которое варьирует от 6.6 до 18 мас. % при среднем содержании Sc_2O_3 до 0.6 мас. % (табл. 2). По сравнению с другими минералами этой группы состав сенаита отличается высоким содержанием Sc_2O_3 (до 3 мас. %).

Таким образом, в результате проведенных работ получены новые данные о ванадиевой минерализации в колчеданных рудах Южно-Печенгской структурной зоны. Впервые установлен эволюционный генетический ряд минералов группы шпинели в колчеданных пирротиновых рудах от первичного V-содержащего хромита до позднего



Рис. 2. Ассоциации минералов группы кричтонита. На рис. а, в, г – минералы группы кричтонита (Cri), более светлые участки зерна по составу ближе к сенаиту, темные – кричтониту, б – Cri – кричтонит.

Sen – сенаит, Ру – пирит.

	TC		C.		Т	
Оксилы	Крич	тонит	Сен	аит	Линдо	леиит
	мас. %	ФК	мас. %	ФК	мас. %	ФК
		Структурн	ая позиция 1	4		
SrO	3.34	0.57	1.14	0.203	0.42	0.071
PbO	-	_	10.45	0.866	0.44	0.035
CaO	0.16	0.052	0.29	0.096	1.07	0.335
Ce ₂ O ₃	0.42	0.045	-	-	-	_
BaO	2.76	0.319	_	-	7.31	0.838
		Структурн	ая позиция I	B	•	
Y ₂ O ₃	0.18	0.029	0.34	0.056	_	_
UO ₂	0.11	0.007	7		3.73	0.243
ZrO ₂	0.53	0.075	0.15	0.023	0.80	0.114
MnO	7.59	1.892	3.14	0.818	0.09	0.023
Sc ₂ O ₃	0.075	0.019	2.01	0.539	0.39	0.099
		Структурна	ая позиция Т	2		
MgO	0.24	0.106	0.16	0.073	0.12	0.052
ZnO	0.34	0.074	0.59	0.134	0.04	0.009
	(Структурна	я позиция С	16		
V ₂ O ₃	16.21	3.825	15.64	3.858	6.60	1.548
FeO	3.89	0.959	5.88	1.513	8.78	2.150
Cr ₂ O ₃	2.16	0.503	3.24	0.788	6.69	1.548
Al ₂ O ₃	0.37	0.127	0.30	0.109	0.28	0.097
SiO ₂	0.441	0.13	15.64	3.858	6.97	2.040
	(Структурна	я позиция С	22		
TiO ₂	60.49	13.391	56.67	13.113	56.26	12.379
Сумма	99.319	-	100	-	100	-

Химический состав минералов группы кричтонита

Таблица 2

Примечание. ФК – формульные коэффициенты катионов, рассчитанные на 38 атомов кислорода. Разделение на структурные позиции произведено в соответствии с общей формулой минералов группы кричтонита ABT₂C1₆C2₁₂O₃₈. Прочерк – элемент не обнаружен.

магнетита. Минералы группы кричтонита, представленные кричтонитом, сенаитом, линдлейитом, давидитом-(La) и давидитом-(Ce), находятся в генетической связи с рутилом, ильменитом и иногда с кулсонитом и характеризуются крайне сложным и изменчивым химическим составом.

Литература

Ахмедов А. М., Вороняева Л. В., Павлов В. А. и др. Золотоносность Южно-Печенгской структурной зоны (Кольский полуостров): типы проявлений и перспективы выявления промышленных содержаний золота // Региональная геология и металлогения. 2004. № 20. С. 143–165. Карпов С. М., Волошин А. В. и др. Минералы ванадия в рудах колчеданного месторождения Пирротиновое ущелье (Прихибинье, Кольский полуостров) // Записки РМО. 2013. Т. 142. № 3. С. 83–99.

Компанченко А. А., Волошин А. В., Базай А. В. Ванадиевая минерализация в колчеданных проявлениях – новый тип для Южно-Печенгской структурной зоны, Кольский регион // Мат. Всерос. конф. «Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования». М.: ИГЕМ РАН, 2015а. С. 325–326.

Компанченко А. А., Волошин А. В., Базай А. В. Ванадийсодержащие минералы группы кричтонита в колчеданных проявлениях Южно-Печенгской структурной зоны, Кольский регион // Мат. XXVI молодежн. научн. школы-конф. «Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии». Петрозаводск, 20156. С. 57–60.

В. С. Исаев, Т. А. Бабенко Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова, г. Новочеркасск isaevvs1945@mail.ru

О месте формирования Худесского медноколчеданного месторождения (Северный Кавказ)

В образованиях палеозоя Северного Кавказа известны два крупных медноколчеданных объекта (Урупское и Худесское месторождения) и ряд более мелких. Все они локализованы в полосе развития девонского вулканогенно-осадочного комплекса зоны Передового хребта, которую Г. И. Баранов с соавторами рассматривают как фрагмент сложной палеоостроводужной системы с тектонически совмещенными в разрезе различными элементами [Исаев, 2004]. Ее островодужный элемент, получивший название Кизилкольского, характеризуется латеральной неоднородностью и включает четыре парагенеза вулканических комплексов. Два из них – Урупский риолит-базальтовый контрастно дифференцированный и Картджюртский базальтандезит-риолитовый последовательно дифференцированный – вмещают рудные тела соответствующих месторождений.

По мнению Н. С. Скрипченко и А. С. Тамбиева [Снежко, Исаев, 1988], геотектонические обстановки формирования рассматриваемых месторождений принципиально различны: Худесское месторождение ассоциирует с базальт-офиолитовым комплексом океанического рифта, а Урупское – с базальт-риолитовым островодужным комплексом. Основанием для такого разделения послужило принципиальное различие в составе как вмещающих пород, так и руд рассматриваемых объектов. Руды Урупского месторождения – медно-цинково-колчеданные золотоносные с соотношением меди к цинку от 3:1 к 4:1, а Худесского – медно-цинково-колчеданные кобальтоносные с соотношением меди к цинку 6:1. Таким образом, в трактовке условий формирования Урупского месторождения различными авторами расхождений нет, а по вопросу геотектонической обстановки формирования Худесского месторождения, точки зрения, по крайней мере цитируемых авторов, обнаруживают существенные расхождения.

Ранее [Снежко, Исаев, 1982] было показано, что в разрезах зоны Передового хребта и, в частности, Худесского месторождения принимают участие вулканиты марианит-бонинитовой серии. Петрографическое изучение этих пород на месторождении авторы не проводили, что и стало задачей настоящего исследования. Породы были изучены в шлифах, любезно предоставленных профессором И.А. Богушем. Среди пород, ранее относимых к спилитам, базальтам и пикритобазальтам, выявлено девять шлифов типичных марианитов. Несмотря на некоторые структурные отличия в шлифах, в основе своей это отчетливо порфировые породы с вкрапленниками оливина (редко) и клиноэнстатита. Что очень важно, во всех шлифах установлены акцессорные зерна красно-бурой шпинели. В наиболее типичных разностях марианитов вкрапленники занимают до 35 % площади шлифа. По оливину призматического сечения размером 2.6×2 мм развиваются псевдоморфозы хлорит-карц-халцедонового состава. Клиноэнстатит, как правило, серийный, часто гломеропорфировый, отдельные его фенокристаллы достигают размеров 2×0.3 мм. Он бесцветен, часто сдвойникован, угол погасания (CN₂) около 26°, двупреломление не превышает 0.014. Единичные вкрапленники клинопироксена установлены только в одном шлифе. Основная масса имеет хлорит-клиноэнстатит-кварц-плагиоклазовый состав и метельчато-гранулярную структуру. В ее составе отмечается примесь гематита, обычно занимающего до 10 % площади шлифов. Распределение его в шлифах крайне неравномерное. Часто он концентрируется по периферии вкрапленников оливина, но обычно «пропитывает» метельчатые агрегаты плагиоклаза. Основная масса структурно неоднородная. Это проявляется в неравномерных раскристаллизации и распределении метельчатых агрегатов плагиоклаза и кварца. Последний представлен либо мельчайшими зернами, пронизывающими метелки плагиоклаза, либо образует практически мономинеральные сравнительно крупнозернистые агрегаты округлых очертаний. Кварц занимает не менее 10-15 % площади шлифов.

Таким образом, исходя из этих данных, следует считать доказанным, что существенную часть разреза Худесского месторождения слагают не вариолитовые пикритобазальты [Снежко, Исаев, 1988], а марианиты. Поскольку марианиты являются типичными островодужными образованиями, можно утверждать, что Худесское медно-колчеданное месторождение сформировалось на Кизилкольской среднедевонской энсиматической островной дуге.

Литература

Исаев В. С. Бониниты палеозоя зоны Передового хребта Северного Кавказа, геотектонические и петрологические следствия // Мат. 1 междунар. науч. конф. «Проблемы геологии, полезных ископаемых и экологии Юга России и Кавказа. Т. 1: Актуальные проблемы геологического изучения южного региона». Новочеркасск: ООО НПО Темп, 2004. С. 233–243.

Снежко Е. А., Исаев В. С. Марианит-бониниты рудоносной формации палеозоя Северного Кавказа // Доклады академии наук СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1448–1450.

Снежко Е. А., Исаев В. С. О месте формирования палеозойских колчеданоносных формаций Северного Кавказа // Доклады академии наук СССР. 1982. Т. 267. № 2. С. 432–434.

М. В. Сначев¹, А. В. Сначев² ¹ – ООО «Газпромнефть НТЦ», г. Санкт-Петербург Snachev.MV@gazpromneft-ntc.ru ² – Институт геологии УНЦ РАН, г. Уфа

Использование термического анализа для оценки прогнозных ресурсов золота в углеродистых сланцах (на примере Амурского стратиформного месторождения, Южный Урал)

Амурское стратиформное цинковое месторождение расположено в крайней восточной части Магнитогорской мегазоны в 1.0–1.5 км западнее крупного Суундукского гранитного массива и приурочено к западному крылу меридионально вытянутой брахиантиклинальной складки [Сначев и др., 2010; Серавкин, Сначев, 2012]. В геологическом разрезе месторождения выделяются (снизу вверх) рудовмещающая терригенно-осадочная (флишоидная) (D₂₋₃) и вулканогенная (C₁) толщи. Породы вулканогенной толщи развиты в западной части месторождения, где они представлены преимущественно туфами, туффитами и субщелочными высокотитанистыми базальтами, прорванными дайками и силлами габбро и габбро-диабазов. Отложения терригенно-осадочной толщи развиты в центральной части участка и представлены ритмично переслаивающимися углеродистыми, карбонатно-углеродистыми, биотитовыми и кварц-полевошпат-биотитовыми сланцами и известняками. Общая мощность вскрытых отложений около 850 м. Находки криноидей в рудовмещающей (флишоидной) толще позволили отнести ее предположительно к силуру-среднему девону [Артюшкова и др., 2007]. По аналогии с более северными районами возраст толщи принимается нами как средне-верхнедевонский.

Определения золота в 75 штуфных образцах выполнены в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН (г. Москва) атомно-абсорбционным методом с химико-спектральным окончанием и термическим атомизатором. Нижние пределы количественных определений элемента – 0.005 г/т. Среднее содержание золота в них составляет 0.27 г/т, что в пять раз выше, чем для рудогенной аномалии. Максимальные концентрации золота в углеродистых сланцах, достигающие 3.19 (обр. АМ-50/593), 1.79 (обр. АМ-69/421) и 1.65 (обр. АМ-9/187) г/т, характерны как для восточного, так и для западного флангов месторождения. Примечательно, что практически все аномально высокие содержания золота пространственно связаны либо непосредственно с участком Амурского месторождения, либо северо-восточным наиболее перспективным на цинк его флангом.

Известно, что в процессе кристаллизации гранитоидных массивов по их периферии создается термоградиентное тепловое поле, которое способно вызвать перераспределение золота в углеродистых отложениях, изначально содержащих повышенные его концентрации [Сначев и др., 2003; Сначев, Пучков, 2010]. В этой связи важным является выяснение как локальных, так и более крупных региональных критериев прогнозирования золотого оруденения. В частности, опробование на золото сульфидизированных и окварцованных кремнисто-углеродистых отложений в обрамлении Ларинского и Белорецкого метаморфических куполов позволило выявить четкую закономерность размещения повышенных содержаний золота – все точки с его промышленными концентрациями укладываются в область развития пород с зеленосланцевой фацией метаморфизма. Наиболее значимые содержания приурочены к

внешней высокотемпературной субфации зеленосланцевой фации. Амурское месторождение приурочено преимущественно к углеродистым сланцам и расположено в непосредственной близости от Суундукского гранитного массива, что создало дополнительные положительные предпосылки для мобилизации, перераспределения и переотложения золота в углеродистых отложениях.

Нами в пределах геологического отвода месторождения с помощью термогравиметрического анализа углеродистых сланцев флишоидной толщи была получена карта изолиний экзотермического эффекта, который основан на температуре выгорания углерода (рис.). Термогравиметрический анализ углеродистых сланцев проводился на дериватографе Q-1500 (Венгрия) (аналитик Т. И. Черникова, ИГ УНЦ РАН). Нагрев осуществлялся на воздухе от 20 до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин.

Для сланцев флишоидной толщи температура максимума экзотермического эффекта находится в диапазоне 630-730 °С (начало эффекта при температуре 550-660 °C), что соответствует биотит-мусковитовому (фация зеленых сланцев) и близко к ставролит-андалузит-биотитовому уровню метаморфизма (эпидот-амфиболитовая фация) [Блюман и др., 1974]. Следует отметить, что больший интерес представляют не абсолютные цифры, а распределение значений температур по площади. Карта изолиний температур экзотермического эффекта позволяет выделить зоны с различной степенью метаморфических преобразований. Область эпидот-амфиболитовой субфации зеленосланцевой фации, наиболее перспективная на поиски золоторудной минерализации, занимает, как это следует из рисунка, северо-западную часть геологического отвода. Именно она была использована нами при подсчете прогнозных ресурсов золота по категории Р₂ по формуле, предложенной А. И. Гинзбургом и Л. Г. Фельдманом [1982]: Q=k×S×H×C×D, где: Q – прогнозные ресурсы компонента или руды, т; S – предполагаемая площадь распространения оруденения на некотором горизонте (например, площадь выхода на дневную поверхность), м²; Н – экстраполируемая глубина распространения оруденения (глубина прогнозирования), м; С - содержание компонента в руде, удельная продуктивность или коэффициент рудоносности (содержание руды в продуктивных образованиях), т/т; D - средняя плотность пород объектов, т/м³; к – коэффициент надежности прогноза; его значения принимаются на основании экспертной оценки (k = 0.3-0.5 при низкой; 0.5-0.8 – при высокой; 0.8–1.0 – при очень высокой достоверности данных).

Исходные данные для подсчета ресурсов по категории Р₂ следующие:

1. Предполагаемая площадь развития оруденения соответствует площади двух палеодепрессий, в пределах которых накапливались углеродистые отложения с пирит-сфалеритовым и благородным оруденением (участки Амурского месторождения и к северо-востоку от него), ограниченных изолинией температуры экзотермического эффекта в 700 °C, составляет 1.4 км² (S).

2. Расчет средней мощности минерализованного уровня в углеродистых сланцах на данном объекте пока не возможен. По аналогии с проявлением золота Отнурок (Белорецкий купол) [Сначев и др., 2007] параметр Н принят равным 3 м.

3. Среднее содержание золота по штуфным пробам (С), отобранным из углеродистых сланцев только в пределах Амурского месторождения и северо-восточного участка (скв. 9, 15 и все оценочные с номерами от 50 и более), составляет 0.27 г/т.

4. Средняя плотность углеродистых образований (D) – 2.6 т/м³, коэффициент надежности прогноза (K) – 0.7.



Рис. Карта изолиний (метод интерполяции кригинг) температур экзотермического эффекта (ДТА) для кремнисто-углеродистых сланцев в пределах геологического отвода (контур прямоугольной трапеции) Амурского месторождения.

Пунктирная линия – граница между эпидот-амфиболитовой субфацией зеленосланцевой фации метаморфизма и амфиболитовой фацией, проведенная по изолинии 700 °C (реально ~620–630 °C). Жирная сплошная линия – площади участков для подсчета ресурсов золота. Точки с номерами – поисковые и разведочные скважины, с которых отобраны образцы углеродистых сланцев.

Учитывая эти параметры, прогнозные ресурсы золота по категории P_2 составляют 2064 кг. Таким образом, проведенная работа показывает возможность использования достаточно дешевого термогравиметрического анализа при прогнозе золотого оруденения в метаморфизованных углеродистых толщах. Золоторудные объекты,

имея четкую приуроченность к зеленосланцевой фации [Сначев и др., 2010], в большинстве случаев концентрируются в пределах высокотемпературной субфации зеленосланцевой фации метаморфизма, особенно на участках с интенсивно проявленной тектонической активностью [Рыкус и др., 2000; 2011].

Литература

Артюшкова О. В., Куриленко А. В., Якупов Р. Р., Маслов В. А., Зианбердин Р. И. Новые данные о возрасте Амурского пирит-сфалеритового медноколчеданного месторождения (Ю. Урал) // Геологический сборник. 2007. № 6. С. 38–39.

Блюман Б. А. Дьяконов Ю. С., Красавина Т. Н., Павлов М. Г. Использование термо- и рентгенографических характеристик графита для определения уровня и типа метаморфизма // Записки ВМО. 1974. Ч. 103. Вып. 1. С. 95–103.

Гинзбург А. И., Фельдман Л. Г. Руководство по оценке прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. М.: ВИМС, 1982. 320 с.

Рыкус М. В., Сначев В. И., Бажин Е. А. Анорогенные граниты западного склона Южного Урала: состав, петрогенезис, минерагения // Нефтегазовое дело. 2011. № 5. С. 282–301.

Рыкус М. В., Сначев В. И., Сначев А. В. Золото в дислоцированных углеродистых толщах палеоконтинентального сектора Южного Урала // Геологическая служба и горное дело Башкортостана на рубеже веков. Уфа: Тау, 2000. С. 179–191.

Серавкин И. Б., Сначев В. И. Стратиформные полиметаллические месторождения восточной провинции Южного Урала // Геология рудных месторождений. 2012. № 3. С. 20–27.

Сначев А. В., Пучков В. Н. Первые находки палладий-золото-редкометальной минерализации в докембрийских углеродистых сланцах западного склона Южного Урала // Доклады академии наук. 2010. Т. 433. № 1. С. 77–80.

Сначев А. В., Рыкус М. В., Сначев В. И. Благородные металлы в углеродистых отложениях южной части Арамильско-Сухтелинской зоны // Геологический сборник. 2003. № 3. С. 180–185.

Сначев А. В., Сначев В. И., Рыкус М. В. Перспективы рудоносности углеродистых отложений западного обрамления Суундукского гранитного массива // Нефтегазовое дело. 2010. Т. 8. № 2. С. 11–20.

Сначев В. И., Пучков В. Н., Савельев Д. Е., Мосейчук В. М., Сначев А. В., Шиянова А. А., Рыкус М. В. Рудоносность углеродистых отложений северной половины Маярдакского и Ямантауского антиклинориев // Геологический сборник. 2007. № 6. С. 227–232.

> **С. И. Шабалин** Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск georange.93@gmail.com

Особенности оруденения Владимировского Co-As месторождения (Горный Алтай)

(научный руководитель Е. А. Наумов)

Алтае-Саянская складчатая область (АССО) является одной из крупнейших кобальтоносных провинций в Центрально-Азиатском складчатом поясе. В ее пределах выделены три главных формационных типа гидротермальных и гидротермальнометасоматических кобальтовых месторождений: Co-As (Каракульское, Караоюкское и др.), Ni-Co-As±Bi±Ag (Хову-Аксы, Асхатин-Гол, Кызыл-Оюк), Cu-Co-As (Узун-Ой, Могеньбурень, Хараджульское, Бутрахтинское) [Борисенко и др., 1984]. Выделяются несколько этапов формирования кобальтового оруденения: позднемезозойский (J₃– K₁), раннемезозойский (P₂–T₁) и среднепалеозойский (D–C₁) [Третьякова и др., 2010].

Владимировский рудный узел находится в северо-восточной части Горного Алтая, на территории Усть-Канского района Республики Алтай. Одноименное кобальтовое месторождение было открыто в 1953 г. геологами Кайсынской съемочной партии Западно-Сибирского геологического управления. Руды месторождения относятся к Со-Аs типу [Зильберман, Бальтер, 1957ф]. Кроме Владимировского месторождения в рудном узле установлены Со-Аs (Быструхинское), U-Mo (Агеевское), TR-Sc-U (Кумирское), Fe (Тимофеевское, Пятак и др.), Zn-Pb-Cu (Казинихинское и др.) месторождения и рудопроявления. Интрузивные образования и оруденение на рудном поле контролируется Чарышско-Теректинским глубинным разломом и оперяющими его разрывными нарушениями и зонами тектонических нарушений (рис. 1). На месторождении рудовмещающими породами являются скарны, развивающиеся по вулканогенно-осадочным породам ергольской свиты (D_1er) в экзоконтакте Владимировского габбро-диоритового массива.

Оруденение на месторождении детально изучалось в 1953–1957 гг. [Зильберман, Бальтер, 1957], однако его возраст не был определен. К–Аг возраст габбродиоритового массива, прорывающего нижнедевонские толщи (D₁er), составляет 370 млн лет [Робертус, 1984ф], поэтому ранее предполагалось, что возраст оруденения после среднедевонский.

В ходе полевых и камеральных работ было исследовано Владимировское и частично Тимофеевское и Быструхинское месторождения. Больше всего внимания уделялось изучению Владимировского месторождения, поскольку оно имеет наиболее сложный состав руд. В задачи работы входило изучение минерального состава руд, их геохимические особенности и определение возраста месторождения. В результате исследований, проведенных с помощью методов минераграфического анализа, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа были выделены скарново-магнетитовый, кобальт-уран-молибденовый и свинец-цинковый этапы минералообразования.

На первом этапе образовались гранат-пироксеновые и гранат-амфиболовые скарны с эпидотом, ортитом, скаполитом, альбитом, а также магнетитовые руды, представленные на Тимофеевском и, в меньшей степени, на Владимировском месторождении, которые образовались на завершающем этапе скарнового процесса. После завершения процессов скарнообразования в районе Владимировского участка произошли тектонические подвижки и внедрились дайки среднего состава. Следующим стал кобальт-уран-молибденовый этап минералообразования, характерными минералами которого являются кобальтин, Со-содержащий пирит, арсенопирит, пирротин, саффлорит, скуттерудит, уранинит (рис. 2а), молибденит. Арсениды кобальта, никеля и железа (Fe-содержащий скуттерудит и саффлорит) замещаются Ni-содержащим кобальтином. Сульфоарсениды и арсениды кобальта на Владимировском месторождении, в целом, однородны, но иногда встречаются и зональные кристаллы (табл. 1; рис. 2г). Для третьего (свинец-цинкового) этапа основными рудными минералами являются сфалерит, галенит, пирит, халькопирит, редкими – Ад-содержащий тетраэдрит (рис. 2в). Нерудные минералы представлены Fe-карбонатами и кварцем. Уранинит, скуттерудит и Ag-содержащий тетраэдрит были впервые установлены в рудах месторождения. Химический состав сфалерита, галенита и тетраэдрита показан в таблице 2.



Рис. 1. Схематическая геологическая карта района Владимировского месторождения (составлена по данным государственной геологической карты масштаба 1:200000, лист М-45-VII). 1 – ордовикские песчаники, глинистые и хлоритовые сланцы; 2 – нижнесилурийские мелкокристаллические известняки с прослоями кварцитов и сланцев; 3–7 – нижне- среднедевонские вулканогенно-осадочные породы; 8 – риолиты и риолит-порфиры; 9 – андезибазальты и базальты; 10–12 – майорский габбро-гранодиорит-гранитовый гипабиссальный комплекс; 13 – четвертичные отложения; 14 – разрывные нарушения; 15 – ореолы развития скарнов и зон ороговикования.

Отложение уранинита происходило близодновременно с отложением кобальтовой минерализации. Молибденит образовался позже сульфоарсенидов. Формирование уранинита связано со становлением экструзивных тел риолитов и риолит-порфиров.

Таблица 1

№ п/п	Co	Fe	Ni	As	S	Сумма
1	28.72	3.01	4.26	45.94	18.89	100.82
2	26.08	3.76	5.37	46.64	18.34	100.19
3	26.49	3.67	5.51	46.66	17.89	100.22
4	26.52	3.42	5.98	46.86	18.17	100.94
5	27.05	3.88	5.27	46.34	18.76	101.31
6	30.97	2.07	2.71	45.28	19.23	100.25
7	30.39	2.83	3.36	45.27	19.58	101.43

Состав зонального кристалла кобальтина, мас. %

Примечание. Номер образца 3740. Анализы выполнены на растровом сканирующем электронном микроскопе с ЭДС системой химического анализа MIRA 3LMU, в АЦ ИГМ СО РАН, г. Новосибирск. Аналитик Н. С. Карманов.



Рис. 2. SEM-фото кобальтовых и полиметаллических руд: а – кристаллы уранинита в гранат-амфиболовом скарне; б – взаимоотношение молибденита и кобальтина; в – кристаллы Ад-тетраэдрита в галените; г – зональный кристалл кобальтина.

Grn – гранат, Amp – амфибол, Ру – пирит, Сру – халькопирит, Cbt – кобальтин, Sph – сфалерит, Po – пирротин, Ab – альбит, Mlb – молибденит, Gn – галенит, Td – тетраэдрит, Urn – уранинит.

Таблица 2

Минерал	Cu	Zn	Pb	Fe	Sb	Ag	As	S	Сумма
Тетраэдрит	36.28	5.55	0.06	4.36	29.15	1.24	_	22.44	99.10
	34.31	2.79	0.03	8.53	23.29	5.12	0.06	25.28	99.39
	35.61	6.08	—	3.94	28.36	1.84	-	23.27	99.09
	_	65.67	—	1.35	_	-	-	32.55	99.57
Сфалерит	_	60.60	—	5.91	_	-	-	32.67	99.18
	_	61.36	—	6.24	_	-	-	32.94	100.55
	_	-	86.19	—	_	-	-	13.10	99.29
Галенит	_	_	86.34	_	_	_	_	13.29	99.63
	_	_	86.23	_	_	_	—	13.21	99.44

Состав сфалерита, тетраэдрита и галенита из карбонатных жил, мас. %

Примечание. Прочерк – элемент не установлен. Анализы выполнены на микрорентгеноспектральном анализаторе Camebax-micro, а также на растровом сканирующем электронном микроскопе с ЭДС системой химического анализа MIRA 3LMU в АЦИГМ СО РАН, г. Новосибирск. Аналитики В. Н. Королюк, Н. С. Карманов.

Сложный состав руд на месторождении объясняется тем, что оно расположено в месте сочленения мелких тектонических нарушений, которые являются наиболее проницаемыми для рудных растворов зонами.

Re-Os возраст молибденита Владимировского месторождения составляет 409.6±2.7 млн лет. Датирование было проведено в лаборатории Чешской Геологической службы, г. Прага, на термоионизационном масс-спектрометре. Содержание рения в пробе Re (ppm) = 27.05±0.08. Близкий U-Pb и Th-Pb возраст (393±7 – 403±10 млн лет) определен для шести валовых проб комплексной руды соседнего Кумирского U-TR-Sc месторождения [Пичугин и др., 1992].

Таким образом, по результатам проведенных исследований кобальтоносное оруденение Владимировского рудного поля может быть отнесено к гидротермальному Со-арсенидному типу. На основании Re-Os возраста молибденита установлено, что оруденение сформировано в среднепалеозойский этап (D–C₁) образования кобальтового оруденения в Алтае-Саянской складчатой области.

Литература

Борисенко А. С., Лебедев В. И., Тюлькин В. Г. Условия образования гидротермальных кобальтовых месторождений. Новосибирск: Наука, 1984. 171 с.

Геологическая карта масштаба 1:200000, лист М-45-VII, 2000 г. ВСЕГЕИ.

Зильберман Я. Р., Бальтер Б. Л. Минералогия и петрография Владимировского кобальтового месторождения в Горном Алтае. ТГФ Южсибгеолкома, 1957ф.

Пичугин Е. П., Арзамасов Я. Ф., Шемякин В. В. и др. Оценка перспектив северо-западной части Горного Алтая на комплексное уран-скандий-редкоземельное оруденение. ТГФ Южсибгеолкома, 1992ф.

Робертус Ю. В. Отчет Хайдунской партии за 1982–1983 гг. ТГФ Южсибгеолкома, 1984ф.

Третьякова И. Г., Борисенко А. С., Лебедев В. И., Павлова Г. Г., Говердовский В. А., Травин А. В. Возрастные рубежи формирования кобальтового оруденения Алтае-Саянской складчатой области и его связь с магматизмом // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 9. С. 1379–1395.

И. Н. Мягкая^{1, 2}, Е. В. Лазарева¹

¹ – Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск i_myagkaya@igm.nsc.ru ² – Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

Вторичные сульфиды и селениды в торфах, контактирующих с отходами цианирования золотосульфидных руд Урского хвостохранилища (Кемеровская область)

Концентрирование элементов торфом сопровождается формированием аутигенных минералов: барита, гидроксидов Fe(III), сульфидов Fe, Cu, Zn, Pb, Hg, самородного золота различного состава (Au, Au-Ag) и др. [Cabala et al., 2013; Pham et al., 2014; Smieja-Król et al., 2015]. Невзирая на то, что торф предлагается использовать в очистных системах для нейтрализации кислых дренажных растворов, исследование накопления элементов и особенностей отложения минералов в торфе территорий вблизи горнорудных объектов редки [Cabala et al., 2013]. Однако такие системы дают возможность судить о процессах и условиях минералообразования в низкотемпературных поверхностных условиях, которые могли быть реализованы в природных системах. Рассматривая торфяник как прототип угленосных толщ, эти данные дают информацию о возможности накопления элементов из растворов различной природы, происходившего на ранних стадиях формирования месторождений.

Урское хвостохранилище в Кемеровской области сложено отходами обогащения первичных золотосульфидных руд (ОПР) и руд зоны окисления (ОРЗО), характеризующихся значительными содержаниями Cu, Zn, Se, Hg и Pb и остаточными Ag и Аи (табл.). В первичных рудах заметные содержания перечисленных элементов обеспечиваются галенитом, халькопиритом, борнитом, арсенопиритом, сфалеритом, блеклыми рудами, алтаитом, жеффруаитом, науманнитом, теллуридом и селенидом Нд со значительной примесью Ад. Как правило, минералы наблюдаются в виде включений в пирите. Более 80 лет отходы, сносимые с отвалов, и сильнокислый (pH 1.9) сульфатный Fe-Al-SO₄ дренажный раствор (КДР) с высокими содержаниями элементов, в том числе благородных металлов (см. табл.), воздействуют на заболоченный лог, расположенный ниже по направлению сноса. Ранее было установлено накопление в торфе Au (до 155 г/т), а местами – Ag (до 560 г/т) [Myagkaya et al., 2013; 2016]. В торфе, обогащенном благородными металлами, сформировались минералы Zn, Hg, Se и Ag. Цель данного исследования – выявление состава и ассоциации новообразованных минералов в торфяном веществе с высоким содержанием благородных металлов (см. табл.). В части лога, покрытой отходами руд зоны окисления, опробован торф болотной кочки на уровне дневной поверхности (БК); торф, захороненный между отходами на глубине 20 см (3Т-20); торф, захороненный под отходами на глубине 40 см (3Т-40). Участок опробования постоянно обводнен дренажными растворами.

Состав и морфология минералов исследовались в полированных аншлифах с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA 3 LMU. Время набора спектра – 60 сек. Состав наноразмерных минералов оценивался на основе соотношения основных элементов с вычетом примеси вмещающей матрицы. Наноструктуры детально исследовались на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМВР) JEM-2010 с разрешением 1.4 Å. Локальный EDX анализ образцов выполнен при помощи спектрометра EDAX (EDAX Co) с Si-Li детектором (аналитик В. И. Зайковский, ИК СО РАН, г. Новосибирск). Валовые содержания элементов определены ААС методом (Solar M6, аналитики Л. Н. Букреева, В. Н. Ильина, ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) и РФА-СИ (спектрометр ВЭПП-3, аналитик Ю. П. Колмогоров, ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск).

Таблица

Содержания элементов в отходах, КДР и пробах торфа, г/т

	Fe ₂ O ₃	Ba	Cu	Zn	Se	Hg	Pb	Ag	Au
ОПР	270000	237000	290	286	159	75	2867	18	0.5
OP3O	94000	130000	100	160	107	36	2000	13	0.26
КДР	780	0.01	2.5	11	0.44	0.0114	0.11	0.0003	0.0002
БК	271000	11900	243	586	6060	11700	1600	560	155
3T-20	28600	н/д	420	18000	914	7945	914	8.7	7.8
3T-40	30000	3000	531	5960	160	2482	1200	4.4	10



Рис. Состав минералов Hg и Zn.

Для построения диаграммы использованы коэффициенты в формулах (S+Se = 1). Размер точки соответствует содержанию Zn в минерале.

В торфе, контактирующем с отходами, присутствуют новообразованные ярозит, гипс, смеси гидроксидов и сульфатов Fe(III), глинистые минералы. Барит встречается как исходный (из отходов), так и новообразованный в виде друз пластинчатых кристаллов. Встречаются колломорфные выделения сульфатов Zn с примесью Cu (0.22 мас. %). В торфе, благодаря деятельности сульфатредуцирующих бактерий, формируются условия, благоприятные для отложения сульфидов Zn и Hg и селенидов Hg, которые обеспечивают крайне высокие содержания соответствующих элементов в веществе (см. табл.). Большинство минералов Zn и Hg представлено сульфидами, которые образуют фактически непрерывный ряд составов между HgS и ZnS (рис.). Минералы идентифицированы как принадлежащие к группе сфалерита и метациннабарита, поскольку известны ряды смесимости сфалерит–метациннабарит [Васильев, 2011; http://www.mindat.org/min-3727.html].

Сульфиды Zn встречаются в виде пушистых мелкозернистых выделений, глобул, почек и тонкозернистых скоплений, заполняющих полости в растительных остатках. В составе минералов также определены Fe, As, Pb, Cd. Если предположить, что эти элементы входят в структуру сульфидов Zn, а не сорбированы на поверхности, то формула минерала следующая – $(Zn_{0.96}Fe_{0.03}Pb_{0.006}Cd_{0.004})(S_{0.99}As_{0.01})$. Данному составу (с содержанием Fe 1 мас. %) отвечает почти чистый клейофан. Гипергенный сфалерит с содержанием Fe 10 мас. % установлен в бурых железняках Урала [Блинов, 2015]. Подобные выделения ZnS, в формировании которых признается роль микроорганизмов, установлены в торфянике, образованном в карьере, оставшемся после добычи песка [Smieja-Król et al., 2015].

Сульфиды Нд образуют сложные выделения и/или смеси с разным количеством Zn, Cu, Se, Ag и I и встречаются в виде очень тонких мелкозернистых выделений, глобул, почковидных обособлений и чехлов по клеткам микроорганизмов. Выделяются разновидности сульфидов Hg – с примесью Zn и Se: Hg_{0.97}Zn_{0.03}S_{0.9}Se_{0.1}; с Cu, Zn, Ag и Se – $Hg_{0.95}Zn_{0.03}Cu_{0.01}Ag_{0.01}S_{0.97}Se_{0.03}$; с Zn, Ag и Se – Hg_{0.73}Zn_{0.26}Ag_{0.01}S_{0.84}Se_{0.16}; с Си и Zn – Hg_{0.96}Cu_{0.02}Zn_{0.02}S_{0.9}Se_{0.1}. Как видно на рисунке, Se присутствует как в сульфидах Zn, так и Hg, но в сульфидах Hg содержания селена наиболее высоки, что, скорее всего, отражает ряд смесимости метациннабариттиманнит [Васильев, 2011]. Вероятнее всего, в торфе Урского хвостохранилища сульфиды Hg и Zn образуют тонкие срастания, как это было выявлено с помощью ПЭМВР, но проанализировать подобным образом все выделения и достоверно установить, что наблюдаются только срастания невозможно. Аналогичная ситуация с примесью Ад и других элементов. Не исключено вхождение Ад в состав метациннабарита, но, вероятно, в большинстве случаев наблюдается полиминеральная смесь наноразмерных индивидов. В одном из образцов торфа зафиксированы самостоятельные выделения йодаргирита AgI.

Селенид Hg, идентифицированный как тиманнит Hg(Se_{0.95}S_{0.05}), наиболее часто встречается в виде вытянутых полых трубочек одинакового размера и формы, что позволяет предположить их биогенную природу. Часть обнаруженных трубочек содержит примесь Zn (0.4 мас. %) и Ag (0.1 мас. %). Впервые образование вторичного тиманнита описано в зоне окисления Гайского месторождения [Сергеев и др., 1994], позднее – других колчеданных месторождений [Belogub et al., 2008] и в бурых железняках Урала [Блинов, 2015]. На диаграмме также прослеживается ряд между HgS и HgSe, но он имеет большой разрыв.

Высокие и ураганные содержания Аи в торфе частично покрывают наблюдаемые частицы Au^0 . Самые крупные из них размером до 1.5 мкм с примесью Cu до 6 мас. % описаны ранее внутри органических остатков в ассоциации с соединениями Fe(III), барита и др. [Myagkaya et al., 2013]. При более тщательных исследованиях установлены частицы размером около 100 нм. Увеличение времени экспозиции на СЭМ до 60 сек. позволило установить присутствие в отдельных частицах не только Си (до 9 мас. %), но и Ад (до мас. 2.9 %), Нд (до 5 мас. %) и Рь (до 3 мас. %). Слишком малые размеры частиц Аи затрудняют определение взаимоотношения Аи и перечисленных элементов. Установлены также агрегаты, в которых наноразмерные частицы самородного Au располагались на колломорфных выделениях, состоящих из сульфидов Hg и Zn и AgI. Предполагается, что за счет сульфатредуцирующих микроорганизмов в анаэробных условиях формируется биогенный H_2S , тиосульфатные комплексы (удерживающие Аи в растворе) разрушаются, а золото восстанавливается и переотлагается в виде «нового» золота. Видимое микроразмерное золото ассоциирует с гидроксидами Fe(III), а наноразмерное и «невидимое» – с сульфидами Hg и Zn (метациннабарит – сфалерит) и йодаргиритом AgI.

Экспедиционные и геохимические исследования поддержаны РФФИ 15-05-05362, 14-05-00668. Минералогические исследования поддержаны РНФ 15-17-10011.

Литература

Блинов И. А. Самородные металлы, селениды, галогениды и ассоциирующие минералы из бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений (Южный Урал) // Ли-тосфера. 2015. Т. 1. С. 65–74.

Васильев В. И. Новые данные о составе метациннабарита и ртутистого сфалерита с изоморфной примесью кадмия // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 7. С. 896–905.

Сергеев Н. Б., Зайков В. В., Лапутина И. П. и др. Золото и серебро в зоне гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал) // Геология рудных месторождений. 1994. Т. 36. № 2. С. 169–183.

Belogub E. V., Novoselov K. A., Yakovleva V. A. et al. Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VHMS deposits from the South Urals // Ore Geology Reviews. 2008. Vol. 33. Is. 3. P. 239–254.

Cabala J., Smieja-Król B., Jablonska M. et al. Mineral components in a peat deposit: looking for signs of early mining and smelting activities in Silesia–Cracow region (Southern Poland) // Environmental Earth Sciences. 2013. Vol. 69. Is. 8. P. 2559–2568.

Myagkaya I. N., Lazareva E. V., Gustaitis M. A. et al. Gold in the sulfide waste-peat bog system as a behavior model in geological processes // Doklady Earth Sciences. 2013. Vol. 453. Is.1. P. 1132–1136.

Myagkaya I. N., Lazareva E. V., Gustaytis M. A. et al. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 2: reprecipitation on natural peat // Journal of Geochemical Exploration. 2016. Vol. 165. P. 8–22.

Pham A. L. T., Morris A., Zhang T. et al. Precipitation of nanoscale mercuric sulfides in the presence of natural organic matter: Structural properties, aggregation, and biotransformation // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2014. Vol. 133. P. 204–215.

Smieja-Król B., Janeczek J., Bauerek A. et al. The role of authigenic sulfides in immobilization of potentially toxic metals in the Bagno Bory wetland, Southern Poland // Environmental Science and Pollution Research. 2015. P. 1–11.

И.В.Чаплыгин Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва ichap@igem.ru

Рудная минерализация высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый (Курилы)

Вулкан Кудрявый представляет собой типичный островодужный стратовулкан, сложенный лавами и пирокластикой андезитобазальтового и андезитового состава. Он расположен в кальдере Медвежья на севере о-ва Итуруп (Курилы) и входит в состав небольшого внутрикальдерного вулканического хребта, образованного слившимися конусами, из которых в настоящее время единственный проявляет вулканическую активность. В его кратерной зоне со времени последнего магматического извержения в 1883 г., на площади более 2500 м², проявлена эмиссия высокотемпературных газов. В 1992 г. их температура достигала 940 °C [Taran et al., 1995], а в настоящее время – 850 °C. Валовый вынос газа на вулкане составляет около 30000 т/сутки [Бочарников и др., 1998]. Кудрявый – это один из немногих вулканов, имеющих стационарную высокотемпературную фумарольную систему.

С начала 1990-х годов, когда в пределах фумарольных полей была обнаружена сульфидная рениевая минерализация [Korzhinsky et al., 1994; Знаменский и др., 2005], исследования проводились на вулкане почти каждый год. Анализы конденсатов существенно водных ($H_2O > 92$ мол. %) фумарольных газов с температурами от 500 до

940 °C показывают, что концентрации металлов в них находятся на уровне мг/т, редко – г/т [Taran et al., 1995; Кременецкий, Чаплыгин, 2010]. Тем не менее, эти газы способны формировать в приповерхностной зоне рудные образования, обогащенные Zn, Cd, In, Re, Mo, Pb, Bi, Au и другими металлами.

Фумарольные поля представляют собой выходы на поверхность горячих трещиноватых зон, по которым газы поднимаются от дегазирующего расплава. Образующиеся по периферии при более низких температурах самородная сера, ангидрит и другие труднорастворимые минералы экранируют эти зоны, поэтому поля четко оконтурены. В пределах полей на глубинах до 2 м наблюдаются рудные образования, слагающие плащеобразные субгоризонтальные тела (рудные коры). Эти тела имеют зональное строение, обусловленное резким падением температуры газов и, соответственно, пород на границе с атмосферой. Грубо можно выделить две зоны: нижнюю сульфидную и верхнюю оксидно-сульфатную. Выделяется четыре крупных поля: Главное (Т до 850 °C), Купол (до 800 °C), Молибденовое (до 760 °C) и Рениевое (до 600 °C). Поля различаются температурным режимом и составом металлоносных сублиматов. В составе рудных образований были установлены частицы Au-Ag-Cu сплава [Yudovskaya et al., 2006] и ряд сульфидов редких элементов, часть из которых была открыта на Кудрявом: рениит ReS_2 , кудрявит (Cd,Pb) Bi_2S_4 , кадмоиндит CdIn $_2\text{S}_4$, абрамовит Pb2BiSnInS7, знаменскиит Pb4Bi4In2S13, In-содержащие минералы системы ZnS-CdS, рениеносный молибденит и др. (табл.). Концентрации металлов в рудных образованиях достигают (г/т): Аи и ЭПГ 10, Re 500, Cd 460, In 150, Bi 800, Mo 4300, Zn 2400, Pb 2800 [Данченко, 1999].

В составе газов преобладают (мол. %): H_2O 92–98, CO_2 и $SO_2 \sim 2$, HCl и $H_2 \sim 1$. Изотопный состав O и H воды наиболее высокотемпературных конденсатов (δD – до –12 ‰, $\delta^{18}O$ – до 11.6 ‰) соответствует составу так называемой «андезитовой» воды – магматической воды островодужных вулканов. Это показывает, что основная часть металлов имеет магматическое происхождение и выносится из магматической камеры в виде летучих соединений (галогенидов, оксигалогенидов и др.). Однако при высоких температурах газы, вероятно, могут выщелачивать металлы из минералов пород, слагающих стенки трещин. Кроме этого, вулканический пар, конденсируясь по периферии фумарольных каналов, образует агрессивные кислые растворы, которые разлагают минералы первичных пород и, попадая в каналы, привносят металлы в газовый поток. Отношение ³He/⁴He в газах составляло 7.7 R_a в 2012 г. и 7.8 R_a – в 2013 г., что является одним из самых высоких значений для островодужных вулканов и говорит о высокой доле мантийного гелия.

Изотопный состав свинца конденсатов и некоторых сублимационных сульфидов вулкана Кудрявый однороден и идентичен составу свинца в магматических породах, слагающих вулкан. Источник свинца лав и высокотемпературного флюида по своим изотопным характеристикам наиболее близок к мантийному источнику базальтов срединно-океанических хребтов Тихого океана. Однако повышенное содержание изотопа²⁰⁸Pb в лавах и фумарольных газах предполагает участие также источника с более радиогенным составом свинца, например, донных осадков Тихого океана.

Низкорадиогенные ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os изотопные отношения для конденсатов (от 0.122 до 0.152) свидетельствуют о том, что источник значительной части Re и Os имел изотопные параметры, близкие к мантийным (187 Os/¹⁸⁸Os = 0.1296).

Предполагается, что главным механизмом формирования рудной минерализации в пределах фумарольных полей являются газотранспортные реакции. Их суть заключается в распаде металлоносного газообразного вещества с образованием твердой

	Фумарольные поля									
Минералы сублиматов (*, открытые на вулкане)	Рениевое 300–600 °С	Молибденовое 400–760 °C	Купол 400–800 °С	Главное 600–870 °С						
Самородные элементы										
Золото Аи	++									
Сплав (Au,Ag)		++								
Сплав Си ₃ (Au,Ag) ₂			+++	++						
Сплав (Cu,Sn)		++								
Сульфиды										
Пирит FeS ₂	+++	++	+	+						
Пирротин Fe _{1-x} S			++	++						
Халькопирит $CuFeS_2$				+						
Галенит PbS	++									
Сфалерит ZnS		++	++							
Cd-вюртцит (Zn,Cd)S		++	++							
Zn-гринокит (Cd,Zn)S	+++									
Fe-гринокит (Cd,Fe)S	+++									
*Кадмоиндит $CdIn_2S_4$	+		+	+						
*Кудрявит (Cd,Pb)Bi ₂ S ₄	+									
Козалит $Pb_2Bi_2S_5$	+									
Лиллианит $Pb_3Bi_2S_6$	+									
Канниццарит Рb ₄ Bi ₆ S ₁₃	+++									
*Абрамовит $Pb_2BiSnInS_7$			++							
*Знаменскиит $Pb_4Bi_4In_2S_{13}$			++							
Висмутин Bi_2S_3	+									
Молибденит MoS_2	+	+++	+++	++						
*Рениит ReS ₂	+++									
Тунгстенит WS ₂		+								

Рудные минералы высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый

Таблица

фазы и другого газообразного вещества, которое уносится дальше потоком газа и может претерпевать химические изменения при последующем понижении температуры. Константа равновесия этих реакций зависит от температуры, и поэтому определенные сублиматы образуются в характерном для них температурном интервале. Частным случаем таких реакций могут быть реакции диспропорционирования, которые приводят к появлению частиц самородных металлов в фумарольной обстановке. Эти реакции обратимы. Твердое вещество осаждается в виде кристаллов, которые могут как дорастать при благоприятных условиях, так и растворяться и исчезать. К исчезновению минерализации может приводить повышение температуры в зоне отложения (смещение изотерм вверх, например, под действием атмосферных условий), приводящее к сдвигу равновесия газотранспортной реакции в области минерализации в сторону образования первичного газообразного вещества. Длительное действие высокотемпературной фумарольной системы вулкана Кудрявый хорошо объясняется конвекцией в магматической колонне, связывающей близповерхностную область газоотделения и магматическую камеру [Kazahaya et al., 1994].

Проведенные исследования показали, что фумарольная система – это уникальная среда минералообразования, которая характеризуется высокой температурой, высоким температурным градиентом и околоатмосферным давлением. Здесь происходит разделение геохимически родственных элементов (Zn и Cd, Mo и Re и др.), образование собственных минералов редких элементов и формирование фумарольных рудных образований, что свидетельствует о возможности отложения рудного вещества из газовой фазы.

Вулкан Кудрявый характеризуется развитием редкометальной рудной минерализации, однако было бы неверно утверждать, что он уникален в отношении высокой металлоносности газов. Концентрации металлов в газах имеют сопоставимые значения на других вулканах с доступными фумаролами, например на вулкане Горелый (Камчатка) [Чаплыгин и др., 2015] или Эрта-Але (Эфиопия) [Zelenski et al., 2013].

Литература

Бочарников Р. Е., Князик В. А., Штейнберг А. С. и др. Эмиссия газов, рудных и петрогенных элементов на вулкане Кудрявый, остров Итуруп, Курильские острова // Доклады академии наук. 1998. Т. 361. № 5. С. 671–674.

Данченко В. Я. Редкие металлы в рудах Курильских островов. Ю.-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 1999. 89 с.

Знаменский В. С., Коржинский М. А., Штейнберг Г. С. и др. Рениит, ReS₂ – природный дисульфид рения из фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // Записки РМО. 2005. № 5. С. 32–40.

Кременецкий А. А., Чаплыгин И. В. Содержание рения и других редких металлов в газах вулкана Кудрявый (остров Итуруп, Курильские острова) // Доклады академии наук. 2010. Т. 430. № 3. С. 365–370.

Чаплыгин И. В., Таран Ю. А., Дубинина Е. О. и др. Химический состав и металлоносность магматических газов вулкана Горелый (Камчатка) // Доклады академии наук. 2015. Т. 463. № 1. С. 85–89.

Kazahaya K., Shinohara H., Saito G. Excessive degassing of Izu-Oshima Volcano: magma convection in a conduit // Bulletin of Volcanology. 1994. Vol. 56. P. 207–216.

Korzhinsky M. A., Tkachenko S. I., Shmulovich K. I. et al. Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano // Nature. 1994. Vol. 369. P. 51–52.

Taran Yu. A., Hedenquist J. W., Korzhinskiy M. A. et al. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril islands // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. Vol. 59. № 9. P. 1749–1761.

Yudovskaya M. A., Distler V. V., Chaplygin I. V. et al. Gaseous transport and deposition of gold in magmatic fluid: evidence from the active Kudryavy volcano, Kurile Islands // Mineralium Deposita. 2006. Vol. 40. P. 828–848.

Zelenski M. E., Fischer T. P., de Moor J. M. et al. Trace elements in the gas emissions from the Erta Ale volcano, Afar, Ethiopia // Chemical Geology. 2013. Vol. 357. P. 95–116.

И. Ю. Мелекесцева¹, В. В. Масленников^{1, 2}, С. П. Масленникова¹, Л. Данюшевский³, Р. Ларж³ ¹ – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс melekestseva-irina@yandex.ru ² – Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе ³ – Центр CODES, Университет Тасмании, г. Хобарт, Австралия

Влияние субмаринного гипергенеза на обогащение элементами-примесями ковеллина гидротермального поля Семенов-2 (13°31.13′ с.ш., Срединно-Атлантический хребет)

Хорошо известно, что сульфиды древних колчеданных месторождений и современных гидротермальных сульфидных полей являются не только главными источниками цветных металлов, но также могут содержать повышенные количества попутно извлекаемых элементов-примесей (золото, серебро и т. д.) [Бортников и др., 2000]. В настоящей работе с помощью ЛА-ИСП-МС изучено распределение элементов-примесей в сульфидах гидротермального поля Семенов-2 в Центральной Атлантике и установлено обогащение элементами-примесями ковеллина, который замещает первичные сульфиды.

Гидротермальное поле Семенов-2 (13°31.13' с.ш., 44°59.03' з.д.) входит в одноименный рудный узел, который открыт в 30-м рейсе НИС «Профессор Логачев» и находится в Срединно-Атлантическом хребте между трансформными разломами 15°20' с.ш. и Марафон [Beltenev et al., 2007]. Поле ассоциирует с базальтами и расположено на склоне подводной горы на глубинах 2480-2750 м. В 2007 г. на станции драгирования 30Л287 в северо-западной части поля были подняты массивные медноцинковые руды с большим количеством опала (35-40 %) и высокими содержаниями меди (11.37-19.33 мас. %), цинка (5.89-18.32 мас. %), золота (22-188 г/т) и серебра (127–1787 г/т) [Иванов и др., 2008]. Образцы руд характеризуются тонкозернистыми срастаниями сульфидов меди, железа и цинка с опалом [Мелекесцева и др., 2010]. Главные минералы в рудах - халькопирит, изокубанит, вюртцит и опал, второстепенные – сфалерит, марказит, пирит, ковеллин и ярроуит (?), редкие – галенит, пирротин, самородное золото, гессит (?), барит и арагонит. Ковеллин интенсивно замещает изокубанит-халькопиритовые и сфалеритовые зерна по трещинам и краям, часто сохраняя реликтовую решетчатую структуру изокубанита с халькопиритом. Мелкие зерна халькопирита, изокубанита и сфалерита полностью замещены ковеллином. По данным микрозондового анализа, ковеллин содержит примесь Fe (1.73-8.79 мас. %) и Zn (0.58 мас. %).

ЛА-ИСП-МС анализы сульфидов выполнены на твердотельном лазерном микроанализаторе New Wave 213-nm с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 4500 в Центре по изучению генезиса рудных месторождений (CODES) Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия) по методике, изложенной в работе [Maslennikov et al., 2009].

Ковеллин-А, который развивается по сульфидам цинка, и ковеллин-В, который замещает изокубанит и халькопирит, отличаются по содержанию элементов-примесей (табл.). Ковеллин-А обогащен большинством элементов-примесей относительно сульфидов цинка. Содержания Ga, Ni и In практически не изменяются, а содержания Mn, Co и Cd ниже, чем в сфалерите. Ковеллин-В обогащен Cd, Sb, Pb и Bi, тогда как содержания остальных элементов либо понижены, либо не меняются. Ковеллин-А обогащен всеми элементами-примесями по сравнению с ковеллином-В. Ковеллин поля Семенов-2 содержит 23–227 г/т золота, что гораздо больше, чем в сульфидах цинка (0.00 г/т) и сульфидах меди и железа (0.06–0.22 г/т) (см. табл.). Ковеллин-А характеризуется повышенными содержаниями золота (138–227 г/т) по сравнению с ковеллином-В (23–112 г/т). Серебро также является одним из характерных элементов-примесей в ковеллине: он также содержит существенно больше серебра (1201–2664 г/т), чем сульфиды цинка (3–5 г/т) и сульфиды меди и железа (86–242 г/т).

Стабильные концентрации золота и серебра во всех ЛА-ИСП-МС анализах и отсутствие корреляции между элементами предполагает, что золото и серебро в ковеллине химически связанные. Положительные связи Zn–Cd, Sn–In, In–Mo и Sn–Mo отражают развитие ковеллина по сульфидам цинка. Положительная связь висмута и теллура в ковеллине указывает на присутствие ультрамикроскопических включений теллурида висмута [Maslennikov et al., 2009]. Это косвенно подтверждается находкой тетрадимита в халькопирите из образцов центрального участка поля Семенов-2, отобранных в 32-м рейсе НИС «Профессор Логачев» [Firstova et al., 2014].

В результате субмаринного окисления первичных сульфидов цинка и их замещения ковеллином-А их типичные элементы-примеси (Mn, Co, Ga и Cd) выносятся, при этом ковеллин-А обогащается As, Se, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Au, Tl, Pb и Bi. Обогащение ковеллина-А этими элементами произошло в результате растворения различных акцессорных минералов, приуроченных к сульфидам цинка, которые стали источником Au и Ag (самородное золото), Pb и Tl (галенит), Se (халькопирит и, возможно, Se-содержаший галенит и науманнит [Firstova et al., 2014]), Те и Ві (теллурид висмута), As (теннантит [Firstova et al., 2014], халькопирит), Sb (теннантит [Firstova et al., 2014]) и Мо (молибденит?). Важная роль морской воды в процессе обогащения ковеллина-А подчеркивается повышенными содержаниями U и V (типичных элементов морской воды [Butler, Nesbitt, 1999]) (см. табл.). Кроме того, статистический анализ минеральной ассоциации «сульфиды цинка-ковеллин-А» методом максимального корреляционного пути выявил несколько геохимических ассоциаций с тесной связью V, Cu, Au и большинства «гидротермальных» элементов. Обогащение элементами-примесями (Au, Ag, Se, In, As) продуктов субмаринного окисления колчеданных руд также характерно для месторождений Южного Урала [Ayupova et al., 2015].

При образовании ковеллина-В, который замещает изокубанит и халькопирит, происходит вынос Mn, Co, Ni, As и Mo. Ковеллин-В существенно обогащается только Au, Ag, Cd и Pb (см. табл.), что связано с растворением включений сфалерита (Cd), галенита (Pb), минералов золота и серебра (Au, Ag), которые были найдены в халькопирите [Мелекесцева и др., 2010; Firstova et al., 2014]. Степень смешения гидротермального флюида с морской водой при образовании ковеллина-В становится меньше. Об этом свидетельствуют практически одинаковые содержания U, Th, V и W в ковеллине-В и сульфидах Cu и Fe (см. табл.). Статистический анализ ассоциации «сульфиды Cu и Fe-ковеллин-В» показал, что золото и серебро связаны с «полиметаллической» ассоциацией, ванадий коррелирует только с вольфрамом, а уран характеризуется более низкими значениями коэффициентов корреляций с «гидротермальными» элементами.

	Ti	v	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Cu	Fe	Ga	As	Se	Mo
Изокубанит (п 5)													
Медиана	0.74	0.05	0.65	29	176	0.30	7801	160096	400000	1.39	0.53	122	0.02
Среднее	0.84	1.00	0.83	27	249	2.81	9353	171646	383691	2.34	39	147	66
Мин	0.06	0.00	0.05	3.32	140	0.22	7135	153037	305000	0.60	0.00	99	0.00
Макс	1.51	4.27	2.19	43	474	13	13700	220000	475319	4.94	194	228	330
	Халькопирит (n 5)												
Медиана	1.25	0.48	0.23	3.20	312	7.13	10532	328111	315000	2.18	439	259	55
Среднее	1.09	0.37	0.32	2.90	340	13	14286	316408	317050	2.73	408	288	42
Мин	0.64	0.20	0.06	2.39	208	0.38	7636	280000	270000	1.20	375	166	32
Макс	1.68	1.66	0.66	13	370	16	25896	346428	358841	4.51	2873	331	4497
					Суль	ьфиды	цинка (n 6	j)					
Медиана	0.43	0.06	0.39	169	96	0.04	575000	258	87250	29	0.51	144	0.03
Среднее	0.67	0.13	1.29	205	84	0.21	573333	1703	88372	26	424	129	0.56
Мин	0.25	0.00	0.10	94	0.49	0.00	540000	103	45493	2.16	0.04	17	0.01
Макс	1.97	0.52	6.25	339	158	0.96	610000	6528	126186	57	1859	270	2.76
					К	овелли	н-А (п 8)						
Медиана	1.98	5.06	1.98	125	16	1.69	182192	475000	7305	19	397	679	59
Среднее	2.31	5.33	2.72	120	21	2.61	161992	488200	10940	22	421	1024	64
Мин	0.27	2.19	0.26	42	7.27	0.20	50435	350600	2810	4.55	213	359	35
Макс	8.20	8.27	9.57	193	44	8.10	283620	600000	31960	53	659	1881	100
					К	овелли	н-В (п 3)						
Медиана	1.18	4.27	0.05	3	474	12	50453	590000	19186	1.28	194	122	330
Среднее	1.47	1.02	1.52	7.96	8.57	1.20	48414	603200	16605	0.86	83	222	3.06
Мин	0.70	0.82	0.62	5.26	0.96	0.11	25472	584600	2606	0.14	68	175	2.06
Макс	2.75	1.15	2.71	11	20	2.79	69317	635000	28023	1.77	90	254	4.58

Содержание главных элементов и элементов-примесей

Примечание. Сульфиды цинка – сфалерит + вюртцит.

Таким образом, благодаря окислению гидротермального флюида морской водой и растворению главных сульфидов и акцессорных минералов, вторичный ковеллин гидротермального поля Семенов-2 обогащается элементами-примесями, в том числе золотом и серебром.

Авторы благодарны В. Н. Иванову и В. Е. Бельтеневу (ФГУП ПМГРЭ, г. Санкт-Петербург–Ломоносов) за возможность участия в 30-м рейсе НИС «Профессор Логачев» и отбор образцов для исследований, а также коллегам из лаборатории минералогии рудогенеза ИМин УрО РАН (г. Миасс) за обсуждение результатов исследований. Работа выполнена в рамках государственной бюджетной темы ИМин УрО РАН «Минералогия и геохимия рудных и рудоносных фаций как отражение геологической истории палеогидротермальных систем».

Т	a	б	Л	И	Ц	а
---	---	---	---	---	---	---

Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ва	W	Au	Tl	Pb	Bi	Th	U
						Изоку	банит (п	n 5)					
112	45	1.01	11	0.04	28	0.01	0.03	0.06	0.00	0.04	0.02	0.001	0.003
136	55	1.03	20	3.09	33	0.18	0.08	0.05	0.10	0.95	0.08	0.010	0.018
86	40	0.23	9.17	0.03	5.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.001	0.001
196	86	1.94	36	15	82	0.79	0.30	0.09	0.48	4.52	0.31	0.034	0.044
						Халько	пирит (n 5)					
199	67	1.28	19	17	39	0.15	0.06	0.11	7.09	3.14	0.06	0.003	0.03
223	55	1.67	21	25	42	0.13	0.08	0.15	14	3.96	0.06	0.003	0.08
124	30	1.19	15	7.02	24	0.02	0.01	0.06	1.64	1.58	0.01	0.001	0.01
2431	89	2.60	24	354	63	0.23	0.13	0.22	24	4.73	0.14	0.005	0.13
					C	ульфид	ы цинка	a (n 6)					
4.68	1560	0.08	16	1.78	2.88	0.01	0.005	0.00	0.01	0.37	0.04	0.003	0.001
78	2171	0.41	46	214	8.51	0.02	0.059	2.94	0.06	1678	0.40	0.003	0.003
3.64	164	0.01	0.42	0.00	0.13	0.00	0.001	0.00	0.00	0.04	0.00	0.001	0.001
317	4885	1.39	168	838	23	0.07	0.258	9.23	0.18	6145	1.69	0.005	0.008
						Ковелл	тин-А (I	n 8)					
1928	1160	1.88	408	498	88	0.45	1.01	164	25	904	140	0.022	0.50
1969	1148	1.94	44	579	97	0.78	1.07	173	24	896	152	0.021	0.62
1362	423	1.38	293	380	42	0.12	0.64	138	14	456	94	0.004	0.18
2665	2030	2.75	696	1182	156	2.22	1.85	227	32	1616	266	0.046	1.66
						Ковелл	тин-B (1	n 3)					
182	43	0.84	11	15	16	0.04	0.79	0.09	0.48	4.52	0.31	0.001	0.044
1616	196	0.71	21	81	8	0.11	0.09	72	6.69	101	1.53	0.011	0.07
1201	160	0.05	8.71	7.54	14	0.00	0.01	23	3.20	40	0.53	0.006	0.02
1948	219	1.15	29	135	78	0.28	0.20	113	9.61	143	3.11	0.014	0.14

в сульфидах поля Семенов-2, г/т

Литература

Бортников Н. С., Кабри Л., Викентьев И. В., Мак-Мэйхон Г., Богданов Ю. А. Невидимое золото в сульфидах из современных подводных гидротермальных построек // Доклады академии наук. 2000. Т. 372. № 6. С. 804–807.

Иванов В. Н., Бельтенев В. Е., Степанова Т. В., Лазарева Л. И., Самоваров М. Л. Сульфидные руды нового рудного узла 13°31' с.ш. САХ // Металлогения древних и современных океанов–2008. Рудоносные комплексы и рудные фации. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 19–22.

Мелекесцева И. Ю., Котляров В. А., Хворов П. В., Иванов В. Н., Бельтенев В. Е., Добрецова И. Г. Благороднометальная минерализация нового гидротермального сульфидного поля Семенов-2 (13°31′ с.ш.), Срединно-Атлантический хребет // Записки РМО. 2010. № 2. С. 59–73.

Ayupova N. R., Maslennikov V. V., Maslennikova S. P., Blinov I. A., Danyushevsky L. V., Large R. R. Rare mineral and trace element assemblages in submarine supergene zone at the Devonian Molodezhnoye VMS deposit, the Urals, Russia // Mineral Resources in a Sustainable World. Proceeding of the 13th SGA Biennial Meeting. Nancy, France, 2015. Vol. 3. P. 2051–2054.

Beltenev V., Ivanov V., Rozhdestvenskaya I., Cherkashov G., Stepanova T., Shilov V., Pertsev A., Davydov M., Egorov I., Melekestseva I., Narkevsky E., Ignatov V. A new hydrothermal field at 13°31 N on the Mid-Atlantic Ridge // InterRidge News. 2007. Vol. 16. P. 9–10.

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

Firstova A., Cherkashev G., Stepanova T., Babaeva S. Rare elements in seafloor massive sulfides of the Semyenov hydrothermal cluster, Mid-Atlantic Ridge // UMI–2014. Harvesting Seabed Mineral Resources in Harmony with Nature. Lisbon, 2014. P. 131–139.

Maslennikov V. V., Maslennikova S. P., Large R. R., Danyushevsky L. V. Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) // Economic Geology. 2009. Vol. 104. P. 1111–1141.

И. А. Сергеева Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург soki123@list.ru

Арсенидная и сульфидная минерализация месторождения Шлема-Альбероде (Рудные горы, Германия) (научные руководители В. Г. Кривовичев, Е. Н. Перова)

В настоящей работе представлены результаты минералогического исследования рудных минералов – сульфидов и арсенидов месторождения Шлема-Альбероде из коллекции Томаса Шлотхауэра (Фрайбергская горная академия, г. Фрайберг, Германия) и В. Г. Кривовичева (СПбГУ, г. Санкт-Петербург). Месторождение Шлема-Альбероде находится в Рудных горах (герцинская складчатость) и является крупнейшим гидротермальным месторождением урана. Рудная минерализация приурочена к жилам пятиэлементной формации, которые образуют штокверк в экзоконтакте гранитного купола [Величкин, Власов, 2011]. Продуктивной толщей являются амфиболиты и сланцы верхнего ордовика.

Интенсивное изучение и разведка этого месторождения начались после Великой Отечественной войны Советско-Германским Акционерным обществом «Висмут», и многие данные по минералогии и геологии объекта были засекречены, а внимание геологов, в основном, уделялось урановой минерализации. Сейчас месторождение находится в законсервированном состоянии. Штольни и шахты забетонированы, но отвалы остались разбросанными на территории в несколько десятков квадратных километров. В связи с этим, весьма актуальным стало изучение вещественного состава фрагментов гидротермальных жил, которые слагают основную массу рудных отвалов. Результаты настоящей работы имеют не только научный, но и экологический интерес, что связано с очень широким распространением минералов мышьяка и селена. Отсюда и вытекает главная цель работы – изучение минерального состава руд отвалов месторождения Шлема-Альбероде.

Минералы диагностировались в отраженном свете, с использованием рентгенодифракционных методов – порошкового анализа, анализа в точке, и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа. В результате установлено 30 минеральных видов, которые относятся к металлам, полуметаллам, сульфидам, персульфидам, арсенидам, селенидам, оксидам, силикатам, сульфатам, карбонатам, фосфатам и фторидам. В задачи настоящего исследования входила характеристика лишь главных породообразующих минералов (арсениды, селениды, сульфиды).

К главным минералам относятся никелин, раммельсбергит, леллингит, саффлорит, скуттерудит, никельскуттерудит, самородный висмут, кварц и карбонаты; к второстепенным – уранинит, пирит, халькопирит, гипс, самородный мышьяк, самородное серебро; к редким – лайтакарит, арсенопирит, кобальтин, галенит, висмутин, рутил, браннерит, циркон, фторапатит, гематит, мусковит, флюорит.

Никелин (NiAs) – один из главных минералов в исследованных образцах. Он встречается в виде сплошных массивных агрегатов, иногда образуя почковидные выделения. Часто ассоциирует с раммельсбергитом, содержит зерна уранинита и пересекается прожилками самородного висмута. Состав минерала постоянный: As 55.30 мас. %, Ni 44.7 мас. %.

Раммельсбергит (NiAs₂) является одним из главных минералов и представлен сплошными массами, реликтами в никелине или развивается по нему. По морфологии зерен выделяется две генерации минерала, отличающиеся также по химическому составу. Содержание As в минерале составляет 57-70 мас. %. Характерны примеси серы (до 10 мас. %), Fe (до 11 мас. %) и Со (до 14 мас. %). Ранний раммельсбергит содержит прожилки висмута и часто образует широкие каемки вокруг лайтакарита. В нем прослеживается зависимость содержания серы от никеля (рис. 1). Поздний раммельсбергит, который составляет основную, часто трещиноватую массу многих образцов, содержит 1–3 мас. % серы, зависимость содержаний серы и никеля не наблюдается. Коэффициент корреляции между содержаниями серы и никеля в раннем раммельсбергите равен 0.77 (при доверительной вероятности 0.95) (см. рис. 1). Такая зависимость связана с определенной схемой изоморфизма NiAs₂ и NiS. Атомный вес серы значительно ниже веса мышьяка, поэтому относительное массовое количество никеля увеличивается с увеличением содержания серы. Весовой процент никеля в NiAs₂ составляет 28.13 %, в то время как весовой процент Ni в NiS равен 64.67 %, что и обуславливает данную зависимость. Эта схема изоморфизма подтверждается зависимостью мышьяка от серы: ее коэффициент корреляции равен 0.98 (доверительная вероятность 0.95). В минерале также прослеживается слабая зависимость содержания серы от суммы содержаний железа и кобальта (коэффициент корреляции равен 0.73 при доверительной вероятности 0.95) (рис. 2). Это, видимо, связано с определенной схемой изоморфизма NiAs₂ и CoS₂, CoAsS, реже – FeS₂ или FeAsS, и тоже вносит свой вклад в корреляцию Ni-S.

*Леллингит (FeAs*₂) встречается преимущественно в виде идиоморфных ромбовидных или призматических кристаллов, которые образуют двойники и тройники. Кристаллы иногда представлены в виде обломков, что позволяет предполагать их раннюю кристаллизацию. Химический состав леллингита непостоянен с переменным отношением Fe:As. Содержания железа колеблются от 23 до 26 мас. %, а мышьяка – от 70 до 75 мас. %. В небольших количествах установлена примесь S (до 4 мас. %) и, изредка, Sb (0.01 мас. %).

Саффлорит (CoAs₂) образует ромбические кристаллы, местами брекчированные и сцементированные самородным висмутом (ранняя генерация), и более распространенные сплошные агрегаты в ассоциации с висмутом (поздняя генерация). Химический состав саффлорита непостоянен. Примесь S в минерале может отсутствовать или достигать 15 мас. %. Также характерны примеси Fe и Ni. Соотношение



Рис. 1. Зависимость содержаний серы и никеля.

примесей генерациях в саффлорита отличается. Ранний саффлорит содерзначительные жит (до 16 мас. %) количества никеля И крайне беден. вплоть до полного отсутствия, железом. Поздний саффлорит содержит до 8 мас. % железа и совсем не содержит никеля.

Скуттерудит (Co₄(As₄)₃) имеет белый цвет, довольно твердый. Образует призматические, иногда зональные кристаллы. Другим крайним членом изоморфного ряда является никельскуттерудит (Ni₄(As₄)₃). Химический состав минералов переменный. Примесь S незначительна (менее 2 мас. %), содержание As составляет 77-78 мас. %. Часто присутствует примесь Fe (иногда, до 6 мас. %). Минерал макроскопически зонален [Schlothauer et al., неопубликованная рукопись]. Наши исследования на электронном микроскопе показывают, что минерал зонален по содержанию железа. Зоны обычно неширокие (20–30 мкм), содержание железа в них варьирует от 1 до 2 мас. %.

Лайтакарит $Bi_4(Se,S)_3$ – редкий минерал, обнаруженный в виде небольших зерен или каемок на границе никелина и раммельсбергита. Размер индивидов достигает 300 мкм. В одном зерне была установлена отчетливая полосчатость, которая, судя по нашим данным, не связана с вариациями химического состава этого минерала.

К рудным минералам месторождения также относятся уранинит, арсенопирит, халькопирит, пирит, кобальтин, галенит, селенид висмута. Но все они присутствуют в незначительном количестве и видимы лишь во вторично-отраженных электронах.



Отмечаются заметные количества самородного висмута и мышьяка, некотопрожилки сложены рые ими почти целиком. Серебро обнаружено в виде небольших (до 0.5 мм) ксеноморфных зерен с примесью ртути, достигающей 25 мас. %. Акцессорными минералами являются фтор-

Рис. 2. Зависимость содержаний серы и суммы со-

держаний кобальта и никеля.

Металлогения древних и современных океанов-2016

апатит, циркон, мусковит, гематит, рутил, браннерит, флюорит. В большом количестве в некоторых образцах представлены кварц, гипс, карбонаты – кальцит, анкерит, доломит, сидерит. Они слагают до 50–60 % пространства жил.

На основе полученных данных нам удалось уточнить последовательность минералообразования. Ранее были выделены семь стадий минералообразования – кварцевая, кварц-кальцит-урановая, кварц-флюоритовая, карбонат-уранинитовая, Ag-Bi-Co-Ni-As, серебро-сульфидная и железистая [Schlothauer et al., 2012]. Наш каменный материал представлен, в основном, образцами пятой стадии – Ag-Bi-Co-Ni-As. На основании взаимоотношений изученных минеральных ассоциаций нами уточнена последовательность минералообразования этой стадии: выделяется ранняя карбонатно-уранинитовая подстадия и кварц-арсенидная, плавно переходящая в висмутовую, и вторая карбонатно-уранинитовая подстадия, где уранинит богат иттрием. Последней подстадией в наших образцах является карбонатная.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (НИР № 3.38.286.2015). Анализы выполнялись в «Центре микроскопии и микроанализа», РЦ «Геомодель», РЦ «Рентгенодифракционные методы анализа».

Литература

Величкин В. И., Власов Б. П. Купольные структуры и гидротермальные урановые месторождения Рудных Гор (Саксония, ФРГ) // Геология рудных месторождений. 2011. Т. 53. № 1. С. 83–94.

Schlothauer Th., Klemm V., Renno A. D., Kohler A., Schimpf Ch. et al. Chemical and structural investigations on zoned Ni-Co-Fe-triarsenides of the skutterudite-group and its anomalous behavior under hydrous conditions (неопубликованная рукопись).

Schlothauer Th., Renno A., Hiller A., Heide G. The low temperature selenium mineralisation from the U-polymetallic deposit Schlema-Alberoda in the western Erzgebirge (Germany). 2012. (неопубликованная рукопись).

Э. В. Сокол¹, С. Н. Кох¹, О. А. Козьменко¹, Х. Н. Хори² ¹ – Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск sokol@igm.nsc.ru ² – Иорданский университет, г. Амман, Иордания

Кампан-эоценовые фосфоритоносные осадки центральной Иордании как потенциальные протолиты месторождений типа долины Миссисипи

Территории от Марокко на западе до Турции на востоке (через Алжир, Тунис, Египет, Израиль, Иорданию, Сирию, Саудовскую Аравию и Ирак) объединяют в «Гигантскую фосфоритовую провинцию Тетиса» (*Tethys Giant Phosphorite*) [Nathan et al., 1997; Abed, 2012; Abed, Sadaqah, 2013]. Главным интервалом фосфоритообразования на территории Леванта является поздний кампан-ранний маастрихт. В это время в зоне южного сочленения океана Тетис и Арабо-Нубийского кратона на мелководном шельфе была сформирована толща, включающая мелы, известняки, мергели, фосфориты и кремни, и локально обогащенная рассеянным органическим веществом.



Рис. 1. Мультиэлементные спектры металлоносных осадков группы Белга центральной Иордании в сравнении с эталонными морскими известняками.

1 – поле составов изученных осадков формации Мувакар; 2 – поле составов эталонных известняков СИ-1 и СИ-2; 3 – битуминозный мел формации Мувакар (образец DOS-1); 4 – средние составы осадков группы Белга [Fleurance et al., 2013].

Высокая биопродуктивность океанических биоценозов в этом временном интервале объясняется длительно существовавшим здесь режимом апвеллинга [Delgadillo-Hinojosa et al., 2001; Brumsack, 2006]. Резкое обогащение мезозойских фосфоритоносных осадков металлами отмечалось многократно [Nathan et al., 1997; Abed, 2012; Abed, Sadaqah, 2013; Fleurance et al., 2013], но до сих пор не получило исчерпывающего объяснения.

На территории центральной Иордании этому временному интервалу отвечают биогенные осадки группы Белга (*the Belqa Group*), включающие промышленные горизонты фосфоритов, известняки, а также битуминозные мелы и мергели ($C_{opr.}$ до 25 мас. %), обогащенные рассеянным франколитом. Их отличает сопряженная аккумуляция P и Cd, аномальное обогащение Cr, Mo, Ni, U, V, Zn и в определенной мере Cu (рис. 1) на фоне низких концентраций Co (< 12 г/т) и Mn (<0.01 мас. %). Нами был выполнен детальный минералого-геохимический анализ представительного образца битуминозного мела (#DOS-1) с площади Даба (*Daba*) в центральной Иордании. Порода состоит из микритового кальцита и обломков раковин планктонных фораминифер, содержит примесь слоистых силикатов (каолинит + смектиты) и карбонат-фторапатит (франколит) в виде костного детрита и комковатых микростяжений. Осадок содержит скопления спикул радиолярий, сложенных кристобалитовым опалом. Рассеянное органическое вещество представляет собой кероген II типа (мас. %: C – 40, H – 4.8, N – 1.3, S – 5.8); общее содержание C_{org} 22.8 мас. %.



Рис. 2. Распределение микроэлементов между карбонатной, силикатно-фосфатной и сульфидной фракциями осадка (отн. %) на примере типичного образца битуминозного мела (DOS-1) формации Мувакар.

1 - карбонат; 2 - апатит + силикат; 3 - сульфид.

Поведение микроэлементов в процессах диагенеза и при их последующем перераспределении в значительной мере контролирует тип матрицы, с которой они связаны. Для решения вопроса о нахождении микроэлементов методом последовательного выщелачивания [Abanda, Hannigan, 2006] осадок был разделен на фракции: (1) карбонат Са, (2) апатит с примесью силикатного материала, (3) сульфиды и (4) органическое вещество. В каждой из фракций методом ICP-AES определены содержания микроэлементов (рис. 2).

Карбонатная фракция (выщелочка в 3.5 М уксусной кислоте при 60 °C) концентрирует U (90 %) и Sr (70 %), с ней также связано до 50 % Ni, 30 % Cd и Co и 20 % V. Франколит с механическими примесями опаловидного и глинистого вещества (растворение в смеси кислот HCl + HF в отношении 5:1) концентрирует Cd (55 %), Co (60 %), Cr (80 %), V (55 %), Zn (75 %) и содержит до 20 % Ni и 30 % Ba. Сульфидная фракция (растворение в царской водке) является основным концентратором As (98 %), Se (95 %), Cu (85 %), Mo (80 %) и Ba (50 %). В керогене (остаток, растворенный в концентрированной HNO₃ + H₂O₂) значимые концентрации (> 0.1 г/т) ни одного из вышеназванных элементов не обнаружены.

Минералогия осадка и составы отдельных фаз определены посредством СЭМ и микрозондового анализа. Мел содержит обильную сульфидную минерализацию (2 мас. % $S_{сульф.}$) с преобладанием Сd-вюртцита и Cd-сфалерита. Оба минерала сосредоточены в свободном пространстве раковин, а также образуют тонкие агрегаты со спикулами радиолярий. Средний состав вюртцита (мас. %): Zn 55.88 (55.5–56.6), Cd 8.91 (8.0–9.6), S 31.25 (31.3–32.6). Главные примеси (мас. %): Cu 0.74, Fe 0.44, As 0.52, Se до 1.4, Sb до 0.2, In и Ga до 0.06 (эпизодически), Ni до 0.02. Средний состав сфалерита (мас. %): Zn 56.64 (56.3–57.0), Cd 8.29 (7.7–9.2), S 32.49 (32.2–32.9). Средние содержания примесей (мас. %): Cu 0.54, Fe 0.30, As 0.28. Фрамбоидальный пирит из карбонатного матрикса является второстепенным сульфидным минералом. Он содержит примеси (мас. %): Cu до 5.6, Ni до 2.5, Se до 1.4, As до 0.5, V до 0.4,

Sb до 0.05 (эпизодически), Zn и Ga до 0.04, In до 0.02 (эпизодически). Содержания теллура во всех изученных сульфидах ниже предела обнаружения. Самородный Se сосредоточен в интерстициях фрамбоидального пирита [Fleurance et al., 2013].

Франколит постоянно содержит изоморфные примеси V и U⁴⁺ [Abed, 2012; Abed, Sadaqah, 2013]. В микротрещинах фрагментов костных остатков присутствует барит, что объясняет связь части Ва с фосфатной фракцией. Обогащение фосфатносиликатной фракции Cd и Zn отчасти можно объяснить присутствием в породе тонких (размер индивидов <3 мкм) агрегатов опала и (Zn,Cd)S. Присутствие S (25 %), Ni, Cd, Co и V в карбонатной фракции, вероятно, связано с присутствием в осадке тонкодисперсных сульфидов, растворимых в HCl + HF вследствие большой удельной поверхности и низкой степени кристалличности.

Общепризнано, что аномально высокое обогащение осадков группы Белга микроэлементами связано с их формированием в зоне апвеллинга, что подтверждается отношениями индикаторных элементов (обогащение Р и Cd на фоне низких содержаний Со и Mn) [Delgadillo-Hinojosa et al., 2001; Brumsack, 2006; Abed, 2012; Abed, Sadaqah, 2013]. Вместе с тем, обогащение этих осадков Cr, Zn Ni и Cd и аномально высокое Cd/Zn отношение (до 1.88) не укладывается в диапазон геохимических характеристик типичных осадков зоны апвеллинга [Fleurance et al., 2013]. Высокие Cd/Zn отношения, характеризующие карбонатные осадки, сульфидные руды и собственно сфалерит, принято рассматривать как геохимический индикатор месторождений типа долины Миссисипи [Schwartz, 2000; Ye et al., 2012; Fleurance et al., 2013]. На этом основании аккумуляция микроэлементов в карбонатных шельфовых осадках территории современной Иордании связывается с поступлением металлов из дополнительных источников [Fleurance et al., 2013]. В качестве таковых рассматриваются гидротермальные флюиды, непосредственно разгружавшиеся в океан, либо морские воды, обогащенные металлами, выщелоченными из расположенных к северу офиолитов островодужных комплексов Баер Бассит (Baer Bassit, СЗ Сирия) и Тродос (Troodos, Кипр), активных в момент отложения осадков группы Белга.

Таким образом, нами получены минералогические и геохимические доказательства того, что породы группы Белга (прежде всего, маастрихт-палеоценовые битуминозные мелы и мергели формации Мувакар (Muwaqqar Fm. в центральной Иордании)) представляют собой «переходное звено» от первичных морских осадков к рудоносным карбонатам типа долины Миссисипи. По текстурным характеристикам, пористости, сохранности фауны и степени зрелости органического вещества они близки к первичному осадку. На этой стадии диагенетических преобразований металлы еще сохраняют частичную связь с первичными минеральными «депо» (карбонат Ca (U, Ni, Cd, Co, V), франколит (Cd, Co, Cr, V, Zn, Ni)), тогда как в органическом веществе их концентрации уже не превышают пределов обнаружения. Ряд металлов (Zn, Cd, Cu, Ni, V), а также As, Se и Sb перераспределяются и аккумулируются в сульфидах; имеет место собирательная перекристаллизация Cd-вюртцита и Cd-сфалерита. Дальнейшее исследование металлоносных осадков формации Мувакар позволит реконструировать процессы, контролирующие перераспределение рудного вещества на стадии раннего диагенеза. В актуальных моделях формирования месторождений типа долины Миссисипи этот временной интервал пока является «белым пятном» [Ye et al., 2012].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-05-00760.

Литература

Abanda P., Hannigan R. Effect of diagenesis on trace element partioning in shales // Chemical Geology. 2006. Vol. 230. P. 42–59.

Abed A. Review of uranium in the Jordanian phosphorites: Distribution, genesis and industry // Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences. 2012. Vol. 4. P. 35–45.

Abed A., Sadaqah R. Enrichment of uranium in the uppermost Al-Hisa Phosphorite Formation, Eshidiyya basin, southern Jordan // Journal of African Earth Sciences. 2013. Vol. 77. P. 31–40.

Brumsack H.-J. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2006. Vol. 232. P. 344–361.

Delgadillo-Hinojosa F., Macías–Zamora J. V., Segovia-Zavala J. A. et al. Cadmium enrichment in the Gulf of California // Marine Chemistry. 2001. Vol. 75. P. 109–122.

Fleurance S., Cuney M., Malartre M. et al. Origin of the extreme polymetallic enrichment (Cd, Cr, Mo, Ni, U, V, Zn) of the Late Cretaceous–Early Tertiary Belqa Group, central Jordan // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2013. Vol. 369. P. 201–219.

Nathan Y., Soudry D., Levy Y. et al. Geochemistry of cadmium in the Negev phosphorites // Chemical Geology. 1997. Vol. 142. P. 87–107.

Schwartz M. O. Cadmium in zinc deposits: economic geology of a polluting element // International Geology Review. 2000. Vol. 42. P. 445–469

Ye L., Cook N. J., Liu T. et al. The Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou province, southwest China: ore genesis and mechanisms of cadmium concentration // Mineralium Deposita. 2012. Vol. 47. P. 683–700.