

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 Владимирского 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 ($393 \pm 7 - 403 \pm 10$ 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 Владимирского 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 Владимирского 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, происшедшего 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 Au (табл.). В первичных рудах заметные содержания перечисленных элементов обеспечиваются галенитом, халькопиритом, борнитом, арсенопиритом, сфалеритом, блеклыми рудами, алтаитом, жеффруаитом, науманнитом, теллуридом и селенидом Hg со значительной примесью Ag. Как правило, минералы наблюдаются в виде включений в пирите. Более 80 лет отходы, сносимые с отвалов, и сильноокислый (рН 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) [Муягкая 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 (ЗТ-20); торф, захороненный под отходами на глубине 40 см (ЗТ-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).

Т а б л и ц а

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
ОРЗО	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
ЗТ-20	28600	н/д	420	18000	914	7945	914	8.7	7.8
ЗТ-40	30000	3000	531	5960	160	2482	1200	4.4	10

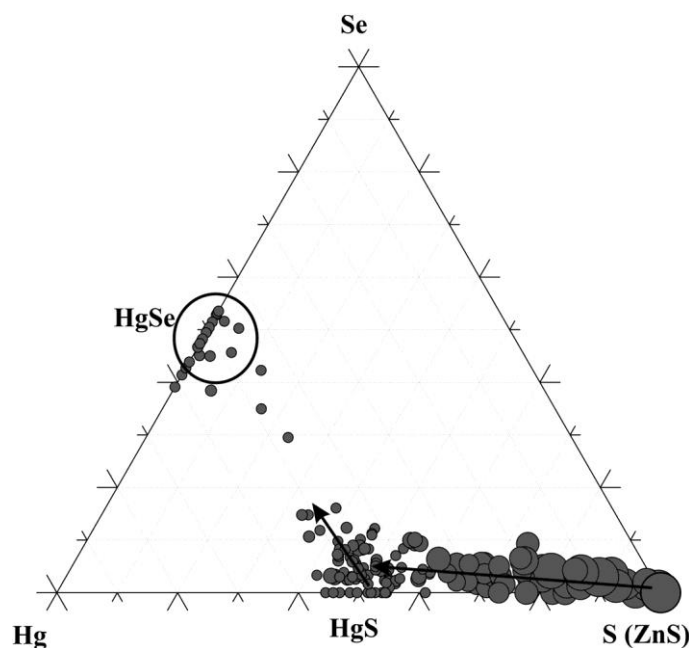


Рис. Состав минералов Hg и Zn.
 Для построения диаграммы использованы коэффициенты в формулах ($S+Se = 1$). Размер точки соответствует содержанию Zn в минерале.

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 Hg 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 Cu 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 метациннабарит–тиманнит [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 Ag и других элементов. Не исключено вхождение Ag 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 Au 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. [Муагкава 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 Cu (до 9 мас. %), но и Ag (до мас. 2.9 %), Hg (до 5 мас. %) и Pb (до 3 мас. %). Слишком малые размеры частиц Au затрудняют определение взаимоотношения Au 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 Au 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) // Литосфера. 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., Gustaitis 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 °С [Таган et al., 1995], а в настоящее время – 850 °С. 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 (H₂O > 92 мол. %) фумарольных газов с температурами от 500 до