

УДК 549.01

САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, СЕЛЕНИДЫ, ГАЛОГЕНИДЫ И АССОЦИИРУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ ИЗ БУРЫХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ АМУРСКОГО И ВЕРХНЕ-АРШИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2015 г. И. А. Блинов

*Институт минералогии УрО РАН
456317, г. Миасс, Челябинская обл.
E-mail: ivan_a_blinov@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.02.2014 г.

Амурское цинковое и Верхне-Аршинское свинцово-цинковое месторождения относятся к стратиформному типу сульфидных месторождений. В поверхностных условиях руды этих месторождений замещены бурожелезняковыми образованиями, представленными сплошными агрегатами гидроксидов железа, кварцевыми брекчиями с гидроксидно-железистым цементом и псевдоморфозами гетита по сульфидам. Среди гипергенных минералов бурых железняков выявлены самородные металлы (золото, цинкистая медь, цинк), селениды (клаусталит, тиманнит), сульфиды (акантит, галенит), цинкит, соли кислородных кислот (минералы переменного состава групп алунита, ярозита и крандаллита), фосфаты (пироморфит), сульфаты (барит, англезит), карбонаты (церуссит), галогениды (йодаргирит и йод-бром-хлораргирит). Представители класса селенидов в апосульфидных бурых железняках установлены впервые.

Ключевые слова: зона окисления, бурые железняки, гипергенные селениды, группа ярозита, группа крандаллита, Амурское месторождение, Верхне-Аршинское месторождение.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен и используется в практических поисковых целях обширный массив данных о вторичных геохимических полях сульфидных месторождений цветных металлов как на Урале, так и в целом в мире. Однако минеральные формы металлов в бурожелезняковых образованиях, как правило, не изучены. Считается, что большинство цветных металлов соосаждается и сорбируется гидроксидами железа и глинистыми минералами (Перельман, 1989). Последние находки собственных минеральных форм цветных и благородных металлов в зонах окисления и техногенных объектах (Belogub et al., 2008; Мягкая и др., 2013) делают необходимой ревизию минералогии бурых железняков.

Среди южноуральских месторождений цинка стратиформные изучены значительно слабее, чем колчеданные. Данные о зонах окисления таких месторождений неполны (Белогуб, 2009). Цель данной работы – характеристика и сопоставление минерального состава бурых железняков Амурского цинкового и Верхне-Аршинского свинцово-цинкового стратиформных месторождений.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование морфологии и химического состава минералов проводилось с помощью метода

растровой электронной микроскопии (РЭМ). Анализы выполнены на приборе **Tescan Vega 3 с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act**. Детектор снабжен тонким полимерным окном, позволяющим определять элементы тяжелее В. Диагностика минералов проводилась по расчету данных количественного анализа с использованием соответствующих эталонов или по качественным энерго-дисперсионным спектрам (ЭДС). Ускоряющее напряжение 20 кВ, на эталоне **Со мертвое время** 10–15%, поглощенный ток 260–300 рА.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Амурское цинковое месторождение, открытое по выходам бурых железняков (Штейнберг и др., 1976)¹ находится в Брединском районе Челябинской области. Рудная зона месторождения приурочена к надвигу, разделяющему рудовмещающую среднедевонскую осадочную и перекрывающую нижнекарбонную вулканогенную толщю. Рудовмещающая толща представлена чередованием углеродистых, кремнисто-глинистых сланцев и

¹ Штейнберг А.Д., Абдуллин Р.З., Скопина Н.А. и др. Отчет о результатах геофизических и геолого-поисковых работ масштаба 1 : 25 000 на площади Амамбайской и Амурской рудоносных зон в Агаповском, Кизильском и Брединском районах Челябинской области за 1972–76 гг. Т. 1. Челябинск; Магнитогорск, 1976. 294 с.

известняков. Вулканогенная толща представляет собой чередование лав и вулканогенно-осадочных пород основного состава. Зона окисления имеет вертикальную зональность: в верхней части – бурые железняки, выходящие на поверхность, ниже – кварцевые и пиритные сыпучки, развитые по первичным рудам в пределах линейной зоны окисления вдоль тектонического шва, и контактирующие с ними обогащенные цинком глинизированные вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы (Белогуб, 2009). Глинизация вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород имеет гипергенный генезис, о чем свидетельствует соответствие у неизмененных и глинизированных пород спектров редкоземельных элементов, а также элементов-примесей (Баль и др., 2008²; Белогуб, 2009). Выявлена положительная зависимость между структурной упорядоченностью слоистых силикатов и глубиной отбора проб (Блинов, Котляров, 2011). Кроме того, гипергенная природа изменения этих пород была доказана с помощью других геохимических и фациальных методов (Штейнберг и др., 1976; Зайков, 2007). Следов наложенных гидротермальных изменений не выявлено (Штейнберг и др., 1976; Баль и др., 2008).

Сульфидные руды Амурского месторождения массивные, слоистые, прожилково-вкрапленные имеют следующий минеральный состав: главные – пирит, сфалерит, пирротин, второстепенные – галенит, халькопирит, редкие – гринокит, Ag-теннантит, буланжерит, иорданит, ульманнит, золото-ртутистое серебро, нерудные – кварц, доломит, кальцит, тальк, хлорит, серицит, антигорит, родохрозит, сидерит (Баль и др., 2008). В зоне окисления ранее описаны гидроксиды железа и марганца, продукты гидратации и смектитизации слоистых силикатов и церуссит (Белогуб, 2009).

Из керна двух скважин, пересекающих зону окисления Амурского месторождения на глубине 7 и 31 м, было исследовано 7 образцов бурых железняков.

Верхне-Аршинское месторождение находится в 1,5 км от пос. Верхняя Арша (Башкортостан). В 1915–1930 гг. здесь обрабатывались бурые железняки, позднее – свинцово-цинковые руды. Месторождение залегает в отложениях рифейского возраста, представленных доломитами с прослоями филлитов. Магматические породы и какие-либо гидротермальные изменения в районе месторождения отсутствуют (Шумихин, 1956³; Ро-

тарь и др., 1976⁴). Первичные руды массивные и реликтивно-слоистые. Главными минералами являются пирит, галенит и сфалерит. В виде редких включений встречаются халькопирит (в сфалерите) и пирротин (в пирите). В сфалерите и галените химическим анализом обнаружена примесь золота и серебра (Ротарь и др., 1976).

Среди продуктов окисления, имеющих вертикальную зональность, помимо гидроксидов железа ранее были описаны англезит, церуссит, ярозит и плюмбоярозит (Шумихин и др., 1956). Изучение продуктов техногенной гипергенной минерализации Верхне-Аршинского месторождения выявило наличие водорастворимых сульфатов групп коппапита, мелантерита, ссомольнокита, алуногена и др., а также ярозит, англезит и недиагностированные сульфиды (Блинов и др., 2011). Всего исследовано 6 образцов, отобранных на рудном складе месторождения. Бурых железняков в первоначальном залегании не сохранилось.

Основное различие рассмотренных месторождений, при сходстве минерального состава первичных руд, состоит в различии рудовмещающих толщ, представленных на Амурском месторождении преимущественно обогащенными темноцветными минералами силикатными породами, а на Верхне-Аршинском – карбонатными.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Бурые железняки

На обоих месторождениях *бурые железняки* представлены различными структурно-текстурными разновидностями. Основные типы – сплошные агрегаты гидроксидов железа и кварцевые брекчии, в которых гидроксиды железа являются цементом, или представлены псевдоморфозами по сульфидам и/или карбонатам в кварцевом агрегате.

Бурые железняки обоих месторождений кавернозные, пористые, ящичные, массивные, спутанно-волоконистые. Встречаются радиально-лучистые, почковидные, цементационные разновидности. Также наблюдаются брекчиевые структуры гидроксидов железа, указывающие на сложность истории развития железной шляпы. Химические примеси характерны для радиально-лучистых и спутанно-волоконистых разновидностей. Большинство натечных и почковидных агрегатов примесей не содержат.

В бурых железняках Амурского месторождения отмечаются повышенные содержания элементов, индикаторных для полиметаллического орудене-

² Баль В.И. и др. Отчет о результатах поисково-оценочных работ, выполненных в 2007–2008 гг. на Амурском месторождении цинковых руд с подсчетом запасов по состоянию на 01 октября 2008 г. Челябинск, 2008. 232 с.

³ Шумихин Е.А., Грунвальд В.П., Топко И.П. Отчет по работам Верхне-Аршинской поисково-разведочной партии на свинец, проведенным в Белорецком районе Башкирской АССР в 1950–1956 гг. Уфа, 1956. 204 с.

⁴ Ротарь А.Ф. и др. Отчет по объектам: “Геологическое доизучение масштаба 1 : 50 000. Ирмельская площадь, планшеты N-40-58-B и N-40-58-Г (зап. половина)” и “Поиски полиметаллических руд в масштабе 1 : 50 000 Авкярский участок” Т. 1. Уфа, 1976. 258 с.

ния (%): Cu – 0–0.08, Zn – 0.02–0.35, Pb – 0.1–0.66, Ni – 0.01–0.04, Co – 0.004–0.006, S – 0.13–0.3, Fe – 7–35, Ba – 0–4.1 (Штейнберг и др., 1976). Спектральным анализом бурожелезняковых образований, выполненным во время разведочных работ, установлены содержания Pb – до 3, Ba – до 10%, минералогически связанных с присутствием церуссита и барита, а также Ag – до 20 г/т (Баль и др., 2008).

Состав бурых железняков Верхне-Аршинского месторождения по единичным пробам (мас. %): Fe₂O₃ – 61.00, FeO – следы, MgO – 0.07, P₂O₅ – 0.25, S_{общ.} – 0.02 в некоторых пробах до 1.5. Содержания Pb и Zn варьировали в пределах от 0.05 до 0.24 и от 0.05 до 0.15 мас. % соответственно (Шумихин, 1956). Содержание Ag, по данным автора, в отдельных пробах достигает 0.3–1.5 мас. %.

На Верхне-Аршинском месторождении в плотных бурых железняках часто встречаются реликты сульфидных ассоциаций, преимущественно пирита, реже – реликты сфалерита и галенита. Для бурых железняков Амурского месторождения реликты сульфидов менее характерны, контакт между железной шляпой и сульфидными рудами подчеркнут распространением рыхлых сульфидных руд, текстура которых обусловлена опережающим выщелачиванием карбонатов.

В бурых железняках указанных месторождений среди гипергенных минералов при преобладающей роли гидроксидов железа автором впервые установлены самородные металлы (золото, цинкистая медь, цинк), селениды (клаусталит, тиманнит), сульфиды (галенит, сфалерит), сульфаты (барит, ярозит), фосфаты (минералы группы крандаллита, пироморфит), карбонаты и галогениды серебра.

Самородные металлы

Золото в бурых железняках Амурского месторождения образует зерна размером до 10 мкм. Встречается главным образом в трещинах и пустотах, реже – как включение в почках гидроксидов железа. В химическом составе примеси серебра и меди не выявлены. Однако на ЭДС некоторых зерен присутствуют линии Fe, Si, Al и при просмотре с помощью детектора вторичных электронов такое золото лишь немного ярче, чем гидроксиды железа (рис. 1а, б). С учетом отсутствия на ЭДС кислорода вероятно, что интенсивность свечения связана со структурой золота и минеральными включениями в нем. Другая группа частиц золота во вторичных электронах выглядит намного ярче, чем окружающие минералы, на ЭДС примеси не проявляются (см. рис. 1в, г). В целом выделения “темного” золота крупнее, чем частицы светлые в отраженных электронах (15–20 и 3–5 мкм соответственно).

В бурых железняках Верхне-Аршинского месторождения золото выявлено в гелеподобном выделении гидроксидов железа, а также в бурых железня-

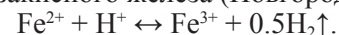
ках ящичной структуры. Золото содержит примесь Cu до 2 и Ag до 0.1 мас. % (табл. 1), также обнаружено чистое золото с содержанием примесей ниже предела обнаружения.

Золото в самородной форме – типичный минерал окисленных сульфидных руд, но для рассматриваемых месторождений эти находки важны, так как в первичных рудах содержания золота ничтожно малы.

Цинкистая медь выявлена в трещине бурых железняков Амурского месторождения в виде единичного зерна размером около 5 мкм. Содержания Zn составляют около 36%. Впервые минералы системы Cu–Zn (природная латунь) описаны в зоне окисления медно-порфирирового месторождения Дульсинея Льямпос (Чили) (Clark, Siltoe, 1970), на Урале цинкистая медь найдена М.И. Новгородовой с коллегами в 1979 г. в золото-кварцевых рудах Кумакского месторождения и минерализованных тальк-карбонатных породах Айдырлинского рудного поля (Новгородова, 1983), в гипергенных условиях – в сыпучках Гайского колчеданного месторождения (Трофимов и др., 1992).

Цинк обнаружен на контакте гидроксидов железа и кварца в бурых железняках Верхне-Аршинского месторождения в виде единичного зерна размером около 10 мкм. На ЭДС кроме цинка присутствуют линии железа и алюминия (см. рис. 1д, е). В мире известны находки цинка, сформированного в гипергенных условиях (Boyle, 1961, 1965). На Урале известны находки самородного цинка гидротермального происхождения на месторождениях, расположенных вдоль долгоживущих шовных зон с активно проявленной гидротермальной деятельностью (Новгородова, 1983; Некрасова и др., 2007).

Цинк может образовываться по нескольким химическим реакциям. По одной реакции он восстанавливается водородом, который образуется на конечных стадиях кислотного выщелачивания при окислении закисного железа (Новгородова, 1983):



Другой механизм образования цинка – восстановление из растворов за счет органических соединений или за счет реакции восстановления серы (Boyle, 1965):



Кроме того, формирование цинка и цинкистой меди предполагается также при жизнедеятельности бактерий (Dekov et al., 1999). Все эти процессы могут реализоваться и в гипергенных, и в гидротермальных условиях, однако на исследуемых объектах какая-либо гидротермальная деятельность не выявлена.

Селениды

Тиманнит и “клаусталит”(?) в бурых железняках Амурского месторождения образуют выделения размером до 20–40 мкм. Встречаются в ви-

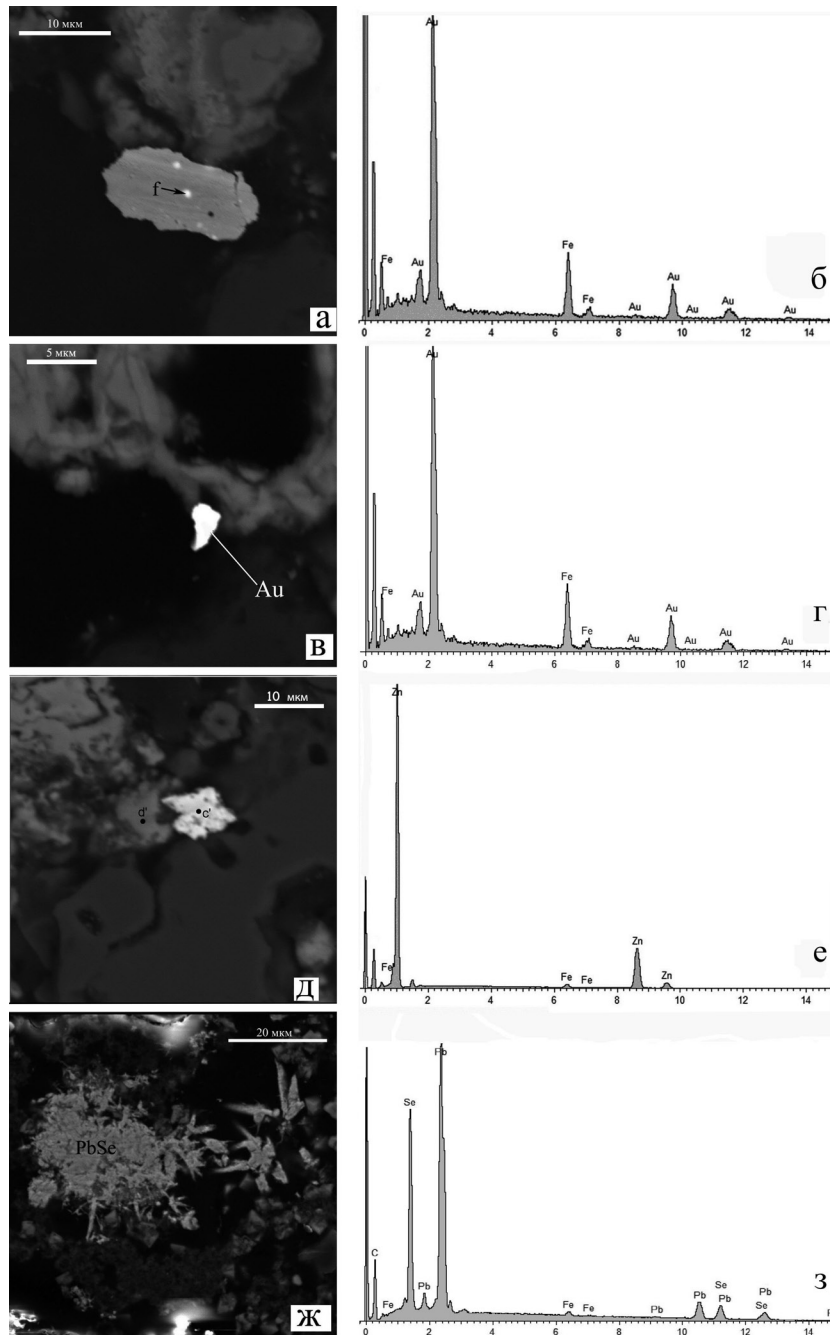


Рис. 1. Самородные металлы и халькогениды бурых железняков.

а – золото, темное в отраженных электронах (Амурское месторождение); светлые пятна имеют размер до 1–1.5 мкм, размер области возбуждения при исследовании на СЭМ достигают 3 мкм, что приводит к “захвату” матрицы, отчего происходит снижение чувствительности к примесям; количественный анализ объектов меньше области возбуждения проводить некорректно (Голдстейн и др., 1984); б – спектр от (а) в точке f; в – мелко самородное золото, ярко в отраженных электронах (Амурское месторождение); г – спектр от (в), обозначено Au; д – самородный цинк; е – спектр от (д), самородного цинка (точка c’); ж – радиально-лучистый агрегат теллурида свинца (“клаусталита”) обозначено PbSe; з – спектр от (ж). Изображения получены в отраженных электронах.

Fig. 1. Native metals and chalcogenides from brown ores.

а – gold, dark in BSE (Amur deposit). The bright spots are sized to 1–1.5 μ, the size of the excitation in the study on the SEM about 3 μ, this results in “capture” the matrix, causing a reduction in sensitivity to impurities. Quantitative analysis of objects smaller than the excitation region to carry out properly (Голдстейн и др., 1984); б – spectrum of (a) at the point f; в – a fine native gold, bright in BSE (Amur deposit); г – spectrum of (в) marked by Au; д – native zinc; е – spectrum of (д), native zinc (point c’); ж – radiating unit telluride of lead (“clausthalite”) marked by PbSe; з – spectrum of (ж). Images received by scattered electron (BSE).

Таблица 1. Состав выделений самородных металлов бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений (мас. %)**Table 1.** The composition of native metals from brown ores in of Amur and Verkhnyaya Arsha deposits (wt. %)

№ анализа	Si	Al	S	Fe	Cu	Zn	Au	Ag	Сумма	Минерал	Месторождение
12321a							98.95	0.10	99.05	Золото	Верхне-Аршинское
12421w					1.78		97.42		99.20	—	—
12320x					1.37		98.63		100	—	—
13010a							99.95		99.95	—	—
13010с'				2.63		94.01			100	Цинк	—
13069a							99.05		99.05	Золото	Амурское
13069e							100		100	—	—
13011k	0.63	3.36	0.51	4.61	55.85	38.4			100.00	Цинкистая медь	—

Примечание. В таблице не представлены результаты качественных анализов выделений золота.

Note. The table does not present the results of the qualitative analysis of gold.

де кристаллических и зернистых агрегатов в порах и трещинах и как включения в минералах группы крадаллита, реже – в гелеподобных гидроксидов железа, выполняющих пустоты между гидроксидно-железистыми почками радиально-лучистых агрегатов. Селениды образуют также радиально-лучистые агрегаты гидроксидов железа. Часты тонкие срастания обоих селенидов. Химически тиманнит и “клаусталит”(?) чисты и однородны (табл. 2). Выявлены радиально-лучистые агрегаты диаметром до 40 мкм, сложенные скелетными кристаллами клаусталита. Эти кристаллы имеют игольчатый облик (см. рис. 1ж), не свойственный кубическому клаусталиту, однако на спектре отсутствуют линии кислорода и других элементов (см.рис. 1з), что дает основание называть этот минерал клаусталитом.

Гипергенные селениды известны давно (Геохимия..., 1964). Ранее на Урале гипергенные селениды были установлены в сыпучках выщелачивания Гайского (Зайков и др., 1993), Западно-Озерного, Джусинского и Юбилейного колчеданных месторождений (Belogub et al., 2003, 2008). Селениды выявлены в продуктах субмаринного окисления (госсанитах) Молодежного месторождения (Аюпова, Котляров, 2011). Развитие селенидов в зонах окисления объясняется указанными авторами более широкими, по сравнению с сульфидами, полями устойчивости.

Сульфиды

Гипергенный *галенит* в бурых железняках Верхне-Аршинского месторождения образует редкие идиоморфные зерна размером до 15 мкм среди гидроксидов железа. В бурых железняках с реликтами сульфидов формируются мелкие кубические, часто футляровидные кристаллы галенита размером в среднем до 30 мкм, иногда микрошетки, очень редко встречается фрамбоидальный галенит. Кроме того, галенит формирует каймы вокруг

Таблица 2. Состав селенидов бурых железняков Амурского месторождения (мас. %)**Table 2.** The composition of selenides in brown ores of Amur deposit (wt. %)

Лаб. № анализа	Fe	Se	Hg	Pb	Сумма	Минерал
13011f		27.48		72.22	99.7	Клаусталит
13011m		28.23	71.77		100	Тиманит
13011q		28.18		71.82	100	Клаусталит
13011t	1.05	28.17		70.79	100	—

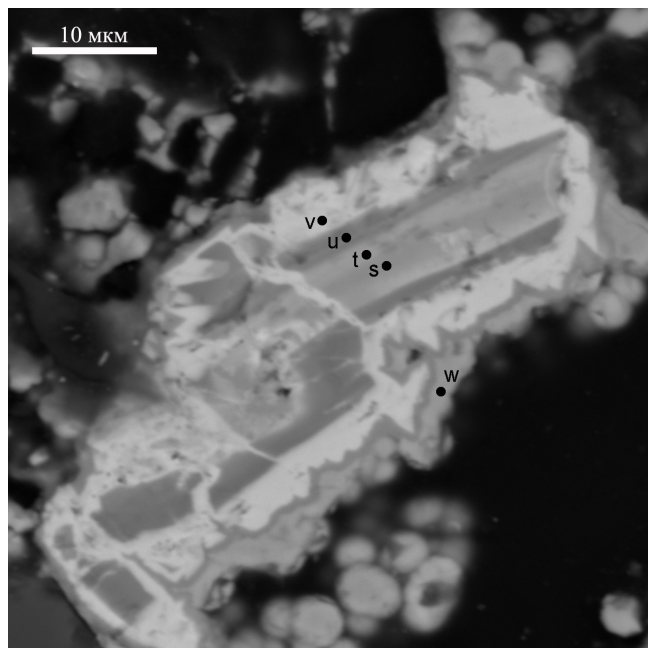
пирита, гетитовых агрегатов, развивается по трещинам в гетите. В отдельных зернах галенита выявлена примесь серебра. Реликтовый галенит, в отличие от гипергенного, не образует гидроксидно-железистые агрегаты, но образует включения в нем. Он часто покрыт англезитовыми корочками. Идиоморфных форм галенита не выявлено ни в первичных рудах, ни в бурых железняках, где они имеют корродированную поверхность. Гипергенный галенит в виде скелетных кристаллов описан в сыпучках Джусинского колчеданного месторождения (Belogub et al., 2008).

Акантит диагностирован по наличию линий Ag и S на ЭДС. Выявлен в бурых железняках Верхне-Аршинского месторождения, где образует сростки с йодаргиритом и примазки на нем. Размер индивидуальных акантита до 3–5 мкм. В агрегатах гидроксидов железа с реликтами сульфидов акантит образует тонкие прожилки, каймы вокруг сульфидов размером до 2–3 мкм, отдельные зерна размером до 7 мкм. Минерал типичен для зон окисления (Смирнов, 1955; Яхонтова, 2000).

В порах и пустотах выявлены идиоморфные кристаллы *сфалерита*, в котором содержится до 10% Fe. Данный сфалерит, предположительно, имеет гипергенное происхождение, однако достоверных данных, подтверждающих это, получено не было.

Таблица 3. Состав минералов группы крадаллита и гидроксидов железа, обрастающих кристалл (мас. %)**Table 3.** Composition of krandalite group minerals and iron hydroxides, overgrown this crystal (wt.%)

Точка	O	Al	Si	P	S	Ca	V	Fe	Zn	Sr	Ba	Pb	Сумма	Минералы
s	37.23	14.43		10.39		0.08		1.18	0.87		17.79	8.69	90.66	Крадаллит
t	37.93	14.16	0.34	10.53		0.07		1.16	0.75	1.03	15.96	13.33	95.25	—"
u	33.23	12.92	0.32	10.64	0.19	0.14		1.18	0.99	1.96	16.86	4.19	82.63	—"
v	32.74	12.93		7.68	2.15			1.32				32.64	89.45	—"
w	34.16	0.84	0.80	0.42		0.18	0.31	61.94				1.36	100	Гидроксид железа

**Рис. 2.** Раздробленный и регенерированный кристалл минерала группы крадаллита.

В центре – зональный кристалл группы крадаллита, близкий к горсейкиту (s–u), по периферии его сменяет плюмбогуммит (v). Кайма обрастания представлена гидроксидами железа (w). Результаты анализов приведены в табл. 3. Съемка в отраженных электронах.

Fig. 2. Fragmented and recovered crystal of krandalite group mineral.

In the center – zoning crystals of krandalite, close to gorseyskite (s–u), on the periphery it is replaced plumbogummite (v). Subsequently, the crystal was overgrown by iron hydroxides (w). Imaged in BSE. The analysis results are shown in table 3. Shooting scattered electron.

Оксиды, гидроксиды

Гидроксиды железа являются главными минералами бурых железняков.

В гидроксидах железа Амурского месторождения обычно наблюдаются невысокие примеси как халькофильных, так и сидерофильных металлов. По точечным анализам, выполненным на РЭМ, содержания Zn не превышают 0.5, Pb – 2.8 мас. %. Отмечаются примеси V, Ti – до 0.6 мас. %.

В бурых железняках Верхне-Аршинского месторождения при исследовании на РЭМ выявлены примеси Zn, максимальные содержания которого не превышают 1.4 мас. %. Примеси Zn характерны для гидроксидов железа ящичной структуры, реже встречаются в массивных и не выявлены в волокнистых и натечных агрегатах. В полуокисленных полиметаллических рудах гидроксиды железа образуют многочисленные корки, псевдоморфозы по пириту, обрастают сульфиды. Содержание примесей, по данным точечного ЭДА (мас. %): Zn – до 3, S – до 5, SiO₂ – до 4 и Al₂O₃ – до 0.5. В бурых железняках с реликтами сульфидов гидроксиды железа всех структурных разновидностей содержали примеси Zn 0.2–2% и незначительное количество S, Si, Al. Примесь Pb не выявлена.

Известно, что гидроксиды железа сорбируют цинк при субнейтральной реакции растворов pH > 5.5 (Thorner, 1985). Соответственно, наличие или отсутствие сорбированных примесей Zn и Pb на гидроксидах железа указывает на смену условий минералообразования, в частности кислотности среды в процессе формирования зоны окисления.

Цинкит в виде единичного зерна размером около 6 мкм обнаружен в поре агрегата гидроксидов железа в бурых железняках Амурского месторождения.

Соли кислородных кислот

Минералы *структурного типа алуниита* на Амурском месторождении представлены главным образом минералами *группы крадаллита*, близкими к горсейкиту ((Ba_{0.68}Pb_{0.17})_{0.85}(Al_{2.87}Fe_{0.06}Zn_{0.06})_{2.98}(P_{1.81}Si_{0.10}S_{0.09})_{2.0}O₈(OH, H₂O)₆) и плюмбогуммиту ((Pb_{0.88}Ca_{0.03}Ba_{0.09})_{1.00}Al_{2.83}(P_{1.77}S_{0.22}Si_{0.07})_{2.00}O₈(OH, H₂O)₆) (коэффициент OH и H₂O – теоретический, формулы рассчитаны на стехиометрическое количество анионов) (табл. 3, рис. 2). Форма выделений и зональность индивидов минералов группы крадаллита указывает на неоднократную смену условий минералообразования: вначале формировался горсейкит, после брекчирования произошло залечивание трещин плюмбогуммитом. В отдельных случаях наблюдалась сложная смена плюмбогуммит–горсейкит–плюмбогуммит. Содержания Zn в горсейките не превыша-

ет 0.8 мас. %, плюмбогуммит не содержит Zn. Во всех случаях вокруг кристаллов крандаллита нарастают гидроксиды железа, содержащие до 1.5% Pb, в которых отсутствует Zn.

В крандаллитах корреляция Zn–Ba, скорее всего, связана с изменением состава растворов, так как известны минералы семейства алуниита – кинторейты с высокими содержаниями Zn, вплоть до образования Zn-кинторейта. Отрицательная связь Zn–S, описанная в литературе, также проявляется в нашем случае (Grey et al., 2009), однако описаны ярозиты с содержаниями цинка до 4 мас. % (Jambog, Dutrizac, 1983). Из-за неясной позиции цинка в структурах минералов семейства алуниитов (Gray et al., 2009) четко интерпретировать эти зависимости не представляется возможным.

В рыхлых сульфидных рудах Амурского месторождения единственной представитель минералов группы крандаллита – плюмбогуммит. Размер его зерен составляет 50–70 мкм. В составе присутствует Ba – до 0.3%, Zn не выявлен.

На Верхне-Аршинском месторождении минералы группы ярозита были описаны ранее (Шумихин и др., 1956). Нами в бурых железняках выявлены единичные зерна, близкие к плюмбоязозиту с примесью Ba.

Пироморфит в бурых железняках Амурского месторождения образует редкие зерна размером до 50 мкм в пустотах, выполненных гидроксидами железа. Эмпирическая формула проанализированных зерен пироморфита $Pb_{5.05}P_3O_{12.53}Cl_{1.21}$.

Гипергенный барит широко распространен на Амурском месторождении. Образует кристаллы, скопления кристаллов, сростки размером до 0.5 мм. Встречается главным образом в трещинах и пустотах бурых железняков. Стехиометрически чистый. Гипергенное происхождение барита доказывается его морфологией и положением в пустотах бурых железняков. Гипергенный барит ранее был установлен на Западно-Озерном колчеданном месторождении (Belogub et al., 2003).

Англезит в бурых железняках Верхне-Аршинского месторождения образует корочки небольшой мощности с включениями гетита, галенита. В его составе установлена небольшая примесь серебра. Это типичный минерал свинца в зонах окисления сульфидных месторождений (Смирнов, 1955).

Галогениды

Йодаргирит в бурых железняках Амурского месторождения образует редкие зерна размером до 3 мкм. Встречается главным образом в участках сливных агрегатов гидроксидов железа. В бурых железняках Верхне-Аршинского месторождения йодаргирит образует идиоморфные кристаллы размером до 20–30 мкм в спутанно-волокнистых агрегатах гидроксидов железа. Широко распростра-

нен в жеодовых буро-железняковых агрегатах, где зерна йодаргирита распределены полосами. Эмпирическая формула проанализированных выделений йодаргирита $Ag_{0.98}I_{1.00}$. В некоторых прожилках и зернах акантита на спектре выделяется линия I малой интенсивности, что дает основания предполагать присутствие здесь йодаргирита. Ранее на Урале йодаргирит был установлен в кварцевых и серно-кварцевых сыпучках Гайского колчеданного месторождения (Трофимов и др., 1992).

Йод-бром-хлораргирит диагностирован по ЭДС. Минерал образует редкие мелкие зерна размером до 1.5 мкм в бурых железняках Амурского месторождения. Среди анионов наблюдается возрастание содержания в ряду I–Br–Cl. Подобно йодаргириту встречается в участках сливных агрегатов гидроксидов железа. Однако обнаруженные галогениды серебра разобщены и встречаются в разных образцах.

Минералы группы хлораргирита в зонах окисления уральских месторождений известны со второй половины XIX в. Выявлены в Качканарских рудниках, в зонах окисления Тубинского, Блявинского и других месторождений (Минералогия Урала..., 1991). Считается, что они типичны для зон окисления, заливавшихся палеогеновым морем в условиях аридного или семиаридного климата (Минералогия Урала..., 1991; Яхонтова, 2000). В современном положении Верхне-Аршинское месторождение находится в зоне семигумидного, а Амурское – семиаридного климата. Находка в Верхне-Аршинском месторождении йодаргирита может указывать на существование более сухих условий при формировании продуктов его окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гипергенный генезис большинства исследованных минералов не вызывает сомнения. Это связано, во-первых, с отсутствием какой-либо пострудной гидротермальной деятельности (Шумихин и др., 1956; Штейнберг и др., 1976; Баль и др., 2008; Белогуб, 2009). Отногенические особенности выделений селенидов и сульфидов (обрастание гидроксидов железа, выполнение пор и трещин) также указывают на вторичное происхождение данных минералов. Кроме того, большинство этих минералов ранее были описаны в зонах окисления месторождений других типов. Развитие самородных металлов, сульфидов и селенидов указывает на локальное развитие восстановительных условий (отрицательные Eh). Главным и наиболее вероятным восстановительным фактором является жизнедеятельность бактерий. Подобная ситуация описана в условиях развития техногенной зоны окисления Ново-Урского месторождения (Мягкая и др., 2013). Здесь в торфяниках с ультракислыми и окислительными поровыми водами, благодаря жизнеде-

Таблица 4. Относительная распространенность гипергенных минералов в бурых железняках Верхне-Аршинского и Амурского месторождений

Table 4. Relative abundance of minerals in the brown ores

Минерал	Верхне-Аршинское	Амурское
Золото	++	++
Цинк	+	
Медь, в т.ч. цинкистая медь		+
Галенит	++	
Сфалерит		+
Акантит	+	
Тиманнит		++
Клаусталлит		++
Минералы семейства алу- нита	+++	+++
Цинкит		+
Пироморфит		++
Барит		+++
Церуссит*	+++	+
Йодаргирит	++	++
Йод-бром-хлораргирит		++

Примечание. +++ – распространенный минерал, ++ – минерал редок, выявлено несколько находок, + – единичные находки. *Данные предшественников.

Note. +++ – abundant mineral, ++ – rare mineral, revealed several findings, + – single finds. *Precursors data.

тельности бактерий, формируются сфалерит, тиманнит, клаусталлит, йодаргирит, а также самородное золото. В качестве альтернативной точки зрения на восстановительные процессы может рассматриваться влияние эксгаляции водорода. Однако в настоящее время исследований влияния водорода на рудные минералы и зоны окисления рудных месторождений еще не проводилось [Лидин и др., 1982; Ларин, 2005].

Механизм формирования гипергенных сульфидов или селенидов определяется несколькими факторами. При гипергенезе в геохимическом плане пути серы и селена расходятся. В зоне окисления сульфидных месторождений, содержащих селен, последний в процессе окисления высвобождается из структур разрушающихся сульфидов. Соединения селена хуже окисляются и легче восстанавливаются, чем сернистые. Будучи высвобожденным из первичных сульфидов, селен окисляется до селенит-иона, который легко восстанавливается до элементарного селена (Геохимия..., 1964), в связи с чем селениды имеют более широкие поля устойчивости. Селениды могут формироваться даже при слабоокислительных условиях. Для формирования селенидов достаточны, на 3–5 порядков, более низкие концентрации (активности) Se^{2-} , чем S^{2-} (Simon, Essene, 1996; Belogub et al., 2003, 2008). В то же время при достаточной активности S^{2-} будут фор-

мироваться сульфиды, а селен будет входить в сульфиды изоморфно.

Находки гипергенных сульфидов и селенидов свинца на изученных месторождениях объясняются в первую очередь широким распространением гипогенного галенита, а также тем, что именно свинец обладает наибольшим сродством с серой и селеном. При недостатке свинца селен соединяется с другими металлами. Катионы по сродству с селеном в возрастающем порядке располагаются в следующий ряд: Fe–Zn–Co–Ni–Cu–Hg–Bi–Ag–Pb (Геохимия..., 1964).

Список гипергенных минералов бурых железняков стратиформных месторождений включает в себя самородные металлы (золото, цинкистая медь, цинк), селениды (клаусталлит, тиманнит), сульфиды (галенит, акантит), оксиды (цинкит, гидроксиды железа), сульфаты (барит, ярозит, англезит), фосфаты (минералы группы крадаллита, пироморфит), карбонаты (церуссит) и галогениды серебра (йодаргирит и йод-бром-хлораргирит). Часть указанных минералов на Урале ранее была обнаружена только в зонах окисления колчеданных месторождений.

Наиболее распространенными гипергенными минералами, кроме гидроксидов железа, являются минералы семейства алуниды – минералы групп крадаллита и ярозита, а также барит. Редкими минералами, обнаруженными в количестве нескольких штук, являются золото, тиманнит, клаусталлит, пироморфит и галогениды серебра. Единичные находки цинка, цинкистой меди, цинкита и акантита (табл. 4).

Самородное золото, цинк, цинкистая медь, минералы группы крадаллита и галогениды для стратиформных цинковых месторождений Урала описаны впервые. Селениды в бурых железняках Амурского месторождения установлены впервые для обстановки верхней части зоны окисления (железной шляпы).

Автор благодарит Е.В. Белогуб, К.А. Новоселова, В.А. Котлярова, И.Ю. Мелекесцеву, П.В. Хворова, Е.Д. Зенович, Н.П. Иванову, И.В. Кислюк, Т.М. Рябухину за помощь в работе.

Работа выполнена в рамках проекта ОФИ № 13-05-012-недра и программы УрО РАН проект № 15-11-5-23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аюпова Н.Р., Котляров В.А. (2011) Первая находка селенидов в колчеданных рудах Молодежного медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал). *Минералогия Урала-2011. Мат-лы VI Всерос. совещ.* Миасс; Екатеринбург: УрО РАН, 116-118.
- Белогуб Е.В. (2009) Гипергенез сульфидных месторож-

- дений Южного Урала. Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Миасс, ИМин УрО РАН, 537 с.
- Блинов И.А., Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Филиппова К.А. (2011) Техногенная гипергенная минерализация Верхне-Аршинского свинцово-цинкового месторождения (Башкортостан). *Башкирский химический журнал*. **18**(4), 136-144.
- Блинов И.А., Котляров В.А. (2011) Электрографическое изучение глинистых минералов из зоны окисления Амурского стратиформного месторождения (Ю. Урал). *Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов*. СПб: СПбГУ, 125-126.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 2. Минералогия редких элементов. (1964) Гл. ред. К.А. Власов. М.: Наука, 830 с.
- Герман-Русакова Л.Д. (1962) Миграция элементов в зоне окисления Блявинского медноколчеданного месторождения на Южном Урале. М.: АН СССР, 128 с.
- Гоулдстейн Д., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. (1984) Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Кн. 1. М.: Мир, 303 с.
- Зайков В.В. (2007) Амурское цинково-колчеданное месторождение (Южный Урал). *Металлогения древних и современных океанов-2007. Гидротермальные и гипергенные рудоносные системы*. Миасс: УрО РАН, 184-191.
- Зайков В.В., Сергеев Н.Б. (1993) Зона гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал). *Геология рудных месторождений*. (4), 20-32.
- Ларин В.Н. (2005) Наша Земля (происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли). М.: Агар, 248 с.
- Лидин Г.Д., Матвиенко Н.Г., Зимаков Б.М., Гагауз Ф.Г., Вардоиани Э.Ю., Переверзов В.В. (1982) Новые данные о выделениях водородных природных газов из ультраосновных пород. *Докл. АН СССР*. **264**(5), 1224-1228.
- Минералогия Урала: Арсениды и стибниды. Теллуриды. Селениды. Фториды. Хлориды и бромиды. Под ред. Н.П. Юшкина. (1991) Свердловск: УрО АН СССР, 214 с.
- Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Густайтис М.А., Заякина С.Б., Полякова Е.В., Жмодик С.М. (2013) Золото в системе сульфидные отходы и торфяник как модель поведения в геологических процессах. *Докл. АН*. **453**(2), 201-206.
- Некрасова А.А., Азовскова О.Б., Магазина Л.О. (2007) Самородный цинк в корях выветривания некоторых золоторудных объектов Среднего и Южного Урала. *Минералогия Урала-2007*. Миасс; Екатеринбург: УрО РАН, 140-144.
- Новгородова М.И. (1983) Самородные минералы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 288 с.
- Перельман А.И. (1989) Геохимия. М.: Высш. шк., 528 с.
- Смирнов С.С. (1955) Зона окисления сульфидных месторождений. М.; Л.: Изд. АН СССР, 332 с.
- Трофимов О.В., Зайков В.В., Сергеев Н.Б., Масленникова С.П. (1992) Зона окисления Гайского медноколчеданного месторождения. Миасс: ИМин УрО РАН, 63 с.
- Яхонтова Л.К., Зверева В.П. (2000) Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, 336 с.
- Belogub E.V., Novoselov K.A., Spiro B., Yakovleva V. (2003) Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and gold-bearing gossan deposit, South Urals. *Miner. Mag.* **67**(2), 339-354.
- Belogub E.V., Novoselov K.A., Yakovleva V.A., Spiro B. (2008) Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VHMS deposits from the South Urals. *Ore Geol. Rev.* **33**(3-4), 239-254.
- Boyle R.W. (1965) Geology, geochemistry, and origin of the lead-zinc-silver deposits of the Keno Hill-Galena hill area, Yukon territory (with short descriptions of the tin, tungsten, and gold deposits). 319 p.
- Boyle R.W. (1961) Native zinc at Keno Hill. *Can. Mineralog.* **6**(5), 692-694/
- Clark A.H., Sillitoe R.H. (1970) Native Zn and α -Cu, Zn from mina Dulcinea de Llampos, Copiapo, Chile. *Amer. Mineralog.* **55**(5-6), 1019-1021.
- Dekov V.M., Damyanov Z.K., Kamenov G.D., Bonev I.K., Bogdanov K.B. (1999) Native cooper and α -copper-zinc in sediments from the TAG hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 26°N): nature and origin. *Marine Geol.* **161**, 229-245.
- Grey I.E., Mumme W.G., Mills S.J., Birch W.D., Wilson N.C. (2009) The crystal chemical role of Zn in alunite-type minerals: Structure refinements for kintorenite and zincian kintoreite. *Amer. Mineralog.* **94**(5-6), 676-684.
- Jambor J.L., Dutrizac L.E. (1983) Beaverite-Plumbojarosite solid solutions. *Can. Mineralog.* **21**, 101-113.
- Simon G., Essene E.J. (1996) Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides: I. Thermodynamic properties and calculated equilibria. *Econ. Geol.* **91**(7), 1183-1209.
- Thornber M.R. (1985) Supergene alteration of sulphides VII Distribution of Element During the Gossan Forming Process. *Chem. Geol.* **53**, 279-301.

Рецензент О.Б. Азовскова

**Native metals, selenides, halogenides and associated minerals
from brown ores in the Amur and Verkhnyaya Arsha deposits
(Southern Urals)**

I.A. Blinov

Institute of Mineralogy, Urals Branch of RAS

The ores of Amur (Zn) and Verkhnyaya Arsha (Pb–Zn) stratiform sulfide deposits are replaced by brown ores in a supergene conditions. The main types of brown ores are massive aggregates of iron hydroxides, quartz breccias cemented by iron hydroxides and goethite pseudomorphoses after sulfide minerals. The supergene minerals include native metals (gold, zincian cooper, zinc), selenides (clausthalite, tiemannite), sulfides (acantite, galena), zincite, salts of oxyacids (minerals of jarosite, alunites and crandallite groups), phosphates (pyromorphite), sulfates (barite, anglesite), carbonates (cerussite), halogenides (iodargyrite, I–Br-chlorargyrite). Selenides in brown ores are found for the first time.

Key words: oxidation zone, brown ores, supergene selenides, jarosite, alunite, crandallite group, Amur and Verkhnyaya Arsha deposits.