

УДК 553.24

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-6-1095-1114

Самородный селен в апикальных породах Гайского медноколчеданного месторождения

А. И. Малышев, Л. К. Малышева

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: malyshev@jgg.uran.ru

Поступила в редакцию 14.03.2023 г., принята к печати 15.06.2023 г.

Объект исследования. Селеновая минерализация в измененных породах Гайского месторождения. **Цель.** Определение условий образования самородного селена в измененных породах. **Общие положения.** Селеновая минерализация установлена в трех зонах измененных пород в бортах 3-го карьера и приурочена к верхней части сернокварцевой сыпучки. Слои с повышенным содержанием самородного селена и тиманнита выделяются углисто-черным цветом на общем фоне желто-зеленых сернокварцевых пород и формируют субвертикальные струйчатые текстуры. Максимальное развитие селеновой минерализации обнаружено в юго-западной зоне карьера, где селеносодержащие породы прослеживаются по вертикали на 6 м и формируют линзу с поперечником до 70 см. Накопление селена обусловлено его физическими свойствами. Селен по летучести аналогичен сере, но при снижении температуры претерпевает более интенсивную конденсацию. Накоплению селенового конденсата способствует гель кремниевой кислоты, предотвращающий вынос селена гидротермальным потоком. **Выводы.** Самородный селен Гайского месторождения имеет гидротермальный генезис, что наряду с присутствием в породах самородной серы свидетельствует о гидротермальном формировании апикальных измененных пород.

Ключевые слова: селен, тиманнит, Гайское месторождение, колчеданное рудообразование, гидротермальный процесс

Источник финансирования

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН № АААА-А19-119072990020-6 с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляются при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на 2021–2023 гг., соглашение № 075-15-2021-680

Native selenium in the apical rocks of the Gaisky copper-pyrite deposit

Aleksandr I. Malyshev, Lidiia K. Malysheva

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: malyshev@jgg.uran.ru

Received 14.03.2023, accepted 15.06.2023

Research subject. Selenium mineralization in altered rocks of the Gaisky deposit. **Aim.** Determination of formation conditions of native selenium in altered rocks. **Results.** Selenium mineralization is established in three zones of altered rocks in the sides of the 3rd quarry and is confined to the upper part of the sulfur-quartz rocks. Layers with a high content of native selenium and tiemannite are distinguished by a carbon-black color against the general background of yellow-green sulfur-quartz rocks, forming subvertical trickle textures. The maximum propagation of selenium mineralization was found in the southwestern zone of the quarry. Here, selenium-containing rocks are traced vertically by 6 m, forming a lens with a diameter of up to 70 cm. The accumulation of selenium occurs due to its physical properties. Selenium is similar to sulfur in volatility, although it undergoes more intense condensation under decreased temperatures. The accumulation of selenium condensate is facilitated by a silicic acid gel, which prevents the removal of selenium by a hydrothermal flow. **Conclusion.** The native selenium of the Gaisky deposit is characterized by a hydrothermal genesis, which, along with the presence of monoclinic native sulfur in the rocks, indicates the hydrothermal formation of the entire complex of altered rocks.

Keywords: selenium, tiemannite, Gaisky deposit, pyrite ore formation, hydrothermal process

Для цитирования: Малышев А.И., Малышева Л.К. (2023) Самородный селен в апикальных породах Гайского медноколчеданного месторождения. *Литосфера*, **23**(6), 1095–1114. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-6-1095-1114>

For citation: Malyshev A.I., Malysheva L.K. (2023) Native selenium in the apical rocks of the Gaisky copper-pyrite deposit. *Lithosphere (Russia)*, **23**(6), 1095–1114. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-6-1095-1114>

© А.И. Малышев, Л.К. Малышева, 2023

Funding information

The studies were carried out as part of the IGG UB RAS state assignment (state registration No. AAAA-A19-119072990020-6) using the "Geoanalitik" shared research facilities of the IGG UB RAS. The re-equipment and comprehensive development of the "Geoanalitik" shared research facilities of the IGG UB RAS was financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for 2021-2023 (Agreement No. 075-15-2021-680)

Acknowledgements

The authors are grateful to V.I. Silaev for his help in the mineralogical part of the work and technical editing of the manuscript, to D.A. Zamyatin, N.S. Chebykin, and L.V. Leonova for their advice and assistance in working on a scanning electron microscope, as well as to the reviewers for their friendly attitude and valuable comments.

ВВЕДЕНИЕ

Селен – примесный элемент колчеданных руд. Обычно его содержания в горных породах невелики – $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-2}$ мас. % (Масленников и др., 2014). Однако в некоторых случаях его доля в составе руд достигает 1 мас. % (Hannington et al., 1999). В зоне окисления южно-уральских колчеданных месторождений установлены самородный селен, тиманнит (HgSe), джаркенит (кубический FeSe₂), клаусталит (PbSe), науманнит (Ag₂Se), селенистые сульфосоли (Белогуб и др., 2006). Наибольшие концентрации селена отмечены в низах профиля окисления в связи с горизонтами самородной серы (Читаева, 1965). Селен здесь может находиться как в самородной форме, так и в виде селенидов. В частности, самородный селен выявлен на месторождениях Куль-Юрт-Тау (Баймакский район) (Палей, 1957) и Западно-Озерном (Belogub et al., 2003). Он редкий минерал и на Гайском колчеданном месторождении, встречающийся в подзоне самородной серы (Зайков, Сергеев, 1993).

В значительных количествах самородный селен обнаружен нами (Малышев, 2015) в 3-м карьере Гайского месторождения при проведении полевых работ в 2000–2001 и 2008 гг. (рис. 1). Первоначальная диагностика самородного селена произведена в полевых условиях на основе его физических параметров: слабосвязанный тонкообломочный (пылеобразный) агрегат углисто-черного цвета; несколько более тугоплавкий, чем сера ($T_{пл}$ селена 217°C¹, моноклинной серы – 119.3°C); при дальнейшем нагревании на открытом воздухе закипает ($T_{кип}$ 618°C) и горит голубым пламенем с выделением чесночного запаха. Впоследствии селен был подтвержден рентгенофазовым методом (С.Г. Сустанов, УГГГА).

При анализе материалов полевых и лабораторных исследований сделан вывод, что образование серноселеновых отложений в разрезе измененных пород Гайского месторождения произошло на ста-

дии затухания газогидротермального процесса, обусловившего формирование всего Гайского медноколчеданного месторождения (Малышев, 2015). В данной работе мы приводим результаты дополнительных исследований, полученных с использованием сканирующей электронной микроскопии. Выявленные значительные концентрации селеновой минерализации сложно объяснить с позиций гипергенеза. Более того, как отмечают исследователи (Белогуб и др., 2006), обогащение селеном более характерно для эпитермальных месторождений и вулканических фумарол. Поэтому дополнительная информация о селеновой минерализации может иметь ключевое значение для понимания генезиса апикального профиля окисления Гайского месторождения в целом.

Микроструктурное изучение селенсодержащих пород выполнено в ЦКП "Геоаналитик" ИГГ УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA LMS с приставками ЭДС и ДОРЭ INCA Energy350X-Max50 и NordlysNano (Oxford Instruments).

СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ ГАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Подробное описание изученных апикальных пород месторождения дано нами ранее в работе (Малышев, 2015). Поэтому далее приведем лишь краткую характеристику позиционирования их селенсодержащих разностей. Во время полевых исследований (2000–2001, 2008 гг.) распространение серноселеновой минерализации было доступно для изучения в бортах 3-го карьера Гайского ГОКа. Анализ вскрытых разрезов пород показал, что развитие серноселеновой минерализации в кровле рудного тела наблюдается не повсеместно, а приурочено к определенным зонам, визуальным выявляющимся по красноцветным измененным породам. Две подобные зоны четко выделяются в южном борту 3-го карьера (рис. 2). Фрагмент зоны сохранился и в северном борту (рис. 3). Далее эти измененные породы трассируются в северном направлении тремя выходами по западному борту 1-го карьера вплоть

¹ Здесь и далее справочные данные приведены по (Физические величины..., 1991).



Рис. 1. 3-й карьер Гайского месторождения в 2001 г.

На заднем плане юго-западная зона измененных пород, в которой обнаружены наиболее высокие концентрации самородного селена.

Fig. 1. The 3rd quarry of the Gaisky deposit in 2001.

In the background, the southwestern zone of altered rocks, in which the highest concentrations of native selenium were found.

до его северо-западного фланга. В основании этих зон расположены крупные субвертикальные апофизы рудного тела. Все зоны сохранились до настоящего времени (рис. 4), хотя и недоступны для обследования, поскольку подходы к ним перекрыты обвалами карьерных уступов, а сам карьер заполняется рудничными водами.

Наибольшая концентрация серноселеновой минерализации отмечена в измененных породах **юго-западной зоны**. Находящийся в районе горизонта 310-метровый переход между измененными породами и подходящим к ним снизу субвертикальным апофизом рудного тела скрыт под осыпным материалом и недоступен для осмотра. Однако непосредственно на выходе из-под осыпного материала основание зоны представлено серосодержащими породами, прорывающими вмещающие кварциты в полосе шириной не более 3 м. Однако и в этой полосе почти половину ее мощности занимает кварцитовая брекчия. Наиболее крупный выход рыхлых серосодержащих пород имеет горизонтальное сечение ≈ 1.2 м, прослеживается вверх до следующего уступа карьера (горизонт 325 м), т. е. на высоту почти 15 м. Помимо этого, имеются еще два

небольших выхода серосодержащих пород, которые отделяются от главного выхода и друг от друга кварцитовой брекчией и быстро выклиниваются в последней.

Брекчированность кварцитов снижается по направлению от бортов зоны (от максимальной – в самой зоне до незначительной – на расстоянии 3–4 м) и почти исчезает за пределами 6–8-метрового расстояния. К оси зоны наряду с брекчированностью возрастают метасоматические изменения кварцитов. Обильная вне зоны брекчирования пиритовая вкрапленность разрушается по мере приближения к серосодержащим породам. На расстоянии 5–7 м от оси серосодержащих пород (в зоне слабого и умеренного брекчирования кварцитов) сульфидная вкрапленность практически исчезает, напоминая о себе обильными отрицательными формами с хорошо сохранившимися отпечатками граней ранее существовавших кристаллов. Местами пустоты частично заполнены порошковой серой. Далее по направлению к оси зоны измененных пород остаточная постсульфидная пористость в кварцитах исчезает в результате заполнения новообразованными минералами – опалом и, в меньшей степени, серой.

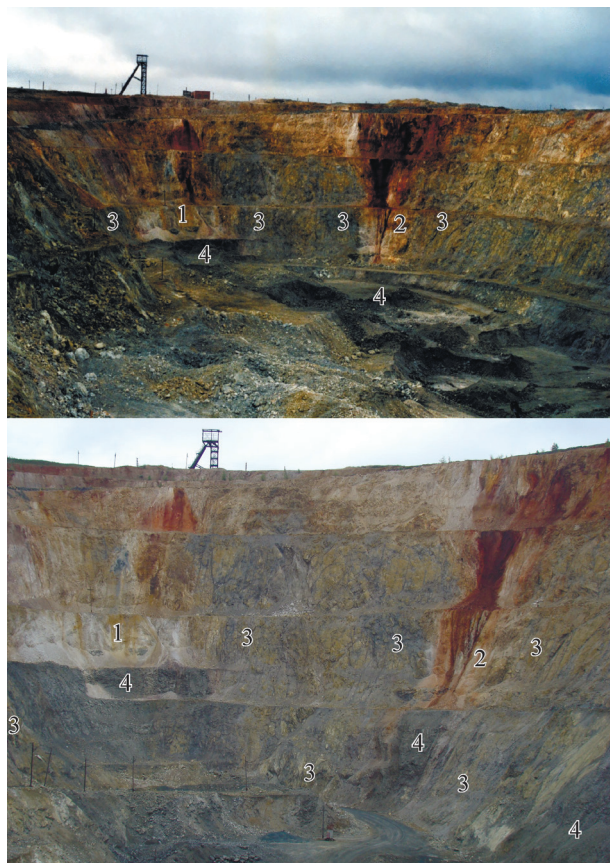


Рис. 2. Измененные породы в южном борту карьера в 2001 г. (вверху) и 2008 г. (внизу).

1 – юго-восточная зона, 2 – юго-западная, 3 – кварциты с обильной пиритовой вкрапленностью, 4 – сплошные сульфиды.

Fig. 2. Modified rocks in the southern side of the quarry in 2001 (top) and 2008 (bottom).

1 – south-eastern zone, 2 – south-western, 3 – quartzites with abundant pyrite inclusions, 4 – solid sulfides.

Общий желтый оттенок рыхлых серосодержащих пород, обнажающихся в осевой части основания южной зоны измененных пород, обусловлен самородной серой. Кроме нее, в породах в разных сочетаниях присутствуют кварц, опал, пирофиллит, самородный селен. В общей пестроте рыхлых пород основания южной зоны отложения с максимальным содержанием самородной серы выделяются ярко-желтой или желто-зеленой окраской. В них, кроме серы в подчиненном количестве, содержатся кварц и опал. Гранулометрический состав зерен основной массы породы меняется в интервале от 0.1 до 0.5 мм (мелко- и среднезернистые пески). В более крупных фракциях обломки нередко представлены агрегатом, в центре которого находится обломок кварца, облепленный рыхлым сыпучим материалом. В светло-коричневых и светло-

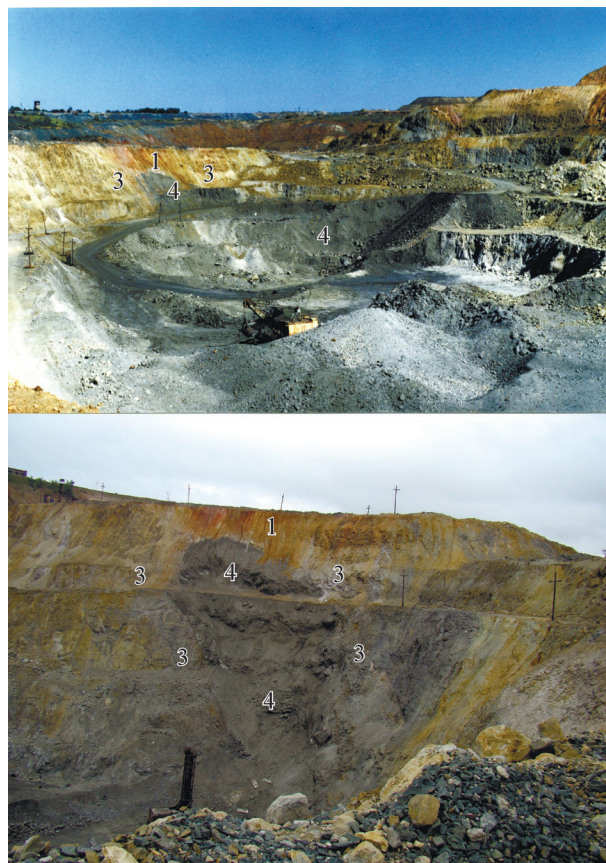


Рис. 3. Фрагмент измененных пород (1) в северном борту карьера (северо-западная зона) в 2000 г. (вверху) и 2008 г. (внизу).

3, 4 – см. рис. 2.

Fig. 3. Fragment of altered rocks (1) in the northern side of the quarry (north-western zone) in 2000 (above) and in 2008 (below).

3, 4 – see Fig. 2.

серых отложениях количество серы уменьшается, а кварца и опала, напротив, увеличивается, в результате чего в этих отложениях сера, кварц и опал уже находятся примерно в равных количествах. Кроме того, здесь в подчиненном количестве присутствует пирофиллит. В низах серосодержащие отложения переходят в пиритовую сыпучку. На более высоких уровнях оттенки серого цвета разной степени плотности (вплоть до углистого) отложениям обеспечивает примесь самородного селена.

Пестрая окраска отложений подчеркивает их общее “струйчатое” сложение, при котором прослойки разного цвета вытянуты параллельно боковым контактам с вмещающими кварцитами, обтекаемая встречающиеся на пути препятствия. В южной зоне измененных пород этот “струйчатый” облик прослеживается по вертикали на всем протяжении



Рис. 4. Юго-западная (I), юго-восточная (II) и северо-западная (III) зоны измененных пород в бортах 3-го карьера Гайского ГОКа в 2022 г. (изображение по данным ресурса <https://www.google.com/maps/>).

Fig. 4. South-western (I), south-eastern (II) and north-western (III) zones of altered rocks in the sides of the 3rd quarry of the Gaisky GOK in 2022 (image according to the resource <https://www.google.com/maps/>).

нии серосодержащих пород, приобретая наибольшую контрастность на высоте 8–12 м над основанием южной зоны. Здесь, наряду с желто-зеленой самородной серой, в значительных количествах появляется углисто-черный самородный селен, нередко становясь ведущим минералом в отдельных прослоях (рис. 5). При этом сами породы приобретают относительную прочность за счет цементирования их самородной серой.

На высоте примерно 4 м над основанием зоны субвертикальная полосчатость ее строения подчеркивается темным цветом отдельных полос, которые

вверх по разрезу становятся все мощнее. Еще выше эти полосы почти сливаются, образуя линзу самородного селена максимальной мощностью почти 70 см (см. рис. 5). Из-под осыпного материала обнажается лишь нижняя часть серноселеновых отложений, тогда как вышележащие почти чисто селеновые отложения в значительной степени эродированы и перекрыты рыхлым красноцветным материалом вышележащих горизонтов). Центр линзы расположен на расстоянии примерно 3–5 м под расположенным выше карьерным уступом (уровень 325 м). По направлению вверх линза тоже расщепляется на отдельные темноцветные полосы. Но здесь расщепление и выклинивание темноцветных полос протекают быстрее. Поэтому в овражках карьерного уступа прослеживаются лишь слабонасыщенные темноцветным материалом полосы.

В серноселеновых отложениях селен заполняет поры между выделениями серы, покрывая некоторые из них. Вместе с этими минералами встречаются более крупные зерна кварца размером до 0.5 мм, распределение которых отвечает общей полосчатости породы. Селеновая составляющая отложений менее прочна и более склонна к осыпанию. Поэтому попытки отобрать образцы чистого селена при помощи примитивного обрушения нередко приводили лишь к тому, что селен рассыпался при падении в черный порошок, который почти невозможно было отделить от материала осыпи. Тем не менее три пробы этого порошка по результатам рентгенофазового исследования показали содержание самородного селена свыше 80 мас. %. Обломки серноселеновых отложений при падении также часто раскалывались по селеновым прослойкам. При этом селеновый порошок интенсивно осыпался с плоскости скола, а углисто-черный цвет сколов изменялся на темно-серый в результате увеличения концентрации более устойчивых к осыпанию частиц кварца и серы.

Непосредственно над серосодержащими отложениями в осевой части зоны располагаются многочисленные обломки новообразованного опала с крупными сквозными полостями, внутренняя поверхность которых покрыта мельчайшими сферическими стяжениями кремнезема (Малышев, 2015). Нередко встречаются текстуры коллоидного слипания более крупных фрагментов новообразованного кремнезема в виде как первичных его сфероподобных коагуляций, так и частиц со следами дробления и повторного склеивания за счет выделяющегося на их поверхности геля кремнезема. Также присутствуют текстуры со следами интенсивного выщелачивания, представленные исключительно каркасом из остаточного кремнезема.

Таким образом, вверх по разрезу юго-западной зоны измененных пород в ее осевой части зоны наблюдается переход от струйчатых текстур селенсеросодержащих пород к “трубчатым” текстурам



Рис. 5. Переслаивание серноселеновых пород (слева, вертикальный захват фото около 6 м) в верхней части серосодержащих отложений южной зоны и обломки серноселеновых пород (справа) в обломочном материале у подножия этой зоны. Фото 2008 г.

Fig. 5. A layer of sulfur-selenium rocks (left, vertical capture of the photo about 6 m) in the upper part of the sulfur-containing sediments of the southern zone and fragments of sulfur-selenium rocks (right) in the detrital material at the foot of this zone. Photo 2008.

в блоках новообразованного опала с широким распространением признаков интенсивного выщелачивания и образования агрегатов осажденного коллоидного кремнезема. И, наконец, на земной поверхности (абс. отм. ≈ 390 м) на участке между 2-м и 3-м карьерами над зоной измененных пород присутствуют остаточные блоки кварцитовых галечников, сцементированных гематитом. Мощность таких блоков составляет 1.5–2.0 м, их поперечный размер достигает 3×7 м.

Юго-восточная зона измененных пород прослеживается в борту 3-го карьера на 30–40 м, что на порядок больше по сравнению с юго-западной зоной. Породы юго-восточной зоны по бокам также окаймляются полосами шириной 6–8 м, в которых прослеживается постепенный переход от вмещающих сульфидизированных кварцитов к окварцованным измененным породам. При этом нарастает интенсивность брекчирования, исчезает пиритовая вкрапленность с заполнением возникающих пустот новообразованными минералами – опалом и

серой – в нижних горизонтах кварцитов, ярозитом, опалом, алунином и каолинитом в верхних.

В центральной части зоны измененных пород прослеживается их контакт с рудным телом. На большей части этого контакта крупноглыбовый пиритит непосредственно примыкает к расположенным выше брекчированным кварцитам. При этом между глыбами колчедана развита пиритовая сыпучка, количество которой возрастает по направлению к контакту с кварцитами. В свою очередь, в межобломочном пространстве брекчированных кварцитов распространена сернокварцевая сыпучка. Здесь в ее составе, по данным рентгенофазового анализа, примерно в равных количествах присутствуют сера, обломочный кварц, аморфная форма кремнезема (опал) и пиррофиллит.

На протяжении ≈ 4 м контакт рудного тела с расположенными выше породами проходит по сыпучкам. Граница раздела между пиритовой и сернокварцевой сыпучками здесь при общей субгоризонтальной ориентировке имеет достаточно слож-

ную морфологию, создающую общее впечатление “бурлящей” разделительной поверхности (Малышев, 2015). По данным рентгенофазового анализа, сульфидная сыпучка состоит из пирита с небольшой примесью кварца. Надрудная сернокварцевая сыпучка в качестве примеси содержит опал, пирофиллит и хлорит и спорадически пирит и рутил. Аналогичный состав имеют фрагменты сернокварцевых отложений в пределах пиритовой сыпучки, отличает их лишь отсутствие хлорита, а также следов пирита и рутила. Несмотря на контрастность состава сыпучек, сколь-либо существенные проявления струйчатости или полосчатости отложений в зоне контакта сернокварцевой и пиритовой сыпучек отсутствуют.

Мощность горизонта сернокварцевой сыпучки в описываемом разрезе меняется в пределах 0.5–1.0 м. Струйчатый облик серосодержащих отложений в разрезе горизонта начинает проявляться в его кровле вблизи контакта с расположенными выше брекчированными кварцитами. Здесь повсеместно обнаруживаются субвертикальные струйчатые внедрения рыхлых серосодержащих отложений. В поперечном сечении их размер, как правило, не превышает 30 см. В составе этих внедрений повышенная концентрация самородной серы придает отдельным прослойкам ярко-желтый или зеленовато-желтый цвет. Бежевые прослойки свидетельствуют о повышении роли кварц-опаловой составляющей. В некоторых случаях рентгенофазовым методом диагностируется самородный селен, содержание которого здесь никогда не достигает таких значений, как в южной зоне. Помимо этого, в струйчатых субвертикальных внедрениях серосодержащих пород юго-восточной зоны полностью отсутствуют их прочно связанные разновидности, достаточно широко распространенные в южной зоне.

В **северо-западной зоне** разрез измененных пород был недоступен для прямого обследования в течение всего периода изучения, поэтому судить как о наличии серосодержащих пород, так и об их составе возможно лишь по обломочному материалу в осыпи на карьерном уступе, находящемся непосредственно под контактом рудного тела с расположенными выше породами (рис. 6, 7). Здесь среди преимущественно колчеданного обломочного материала обнаружены многочисленные фрагменты достаточно прочных серноселеновых пород, аналогичных соответствующим породам южной зоны (см. рис. 5). Кроме серноселеновых обломков, на поверхности осыпи присутствуют небольшие очень непрочные кусочки тонкодисперсного чисто селенового агрегата. Измененные породы северной зоны так же, как в южной и юго-восточной зонах, окаймляются полосами брекчированных кварцитов шириной 6–8 м. При этом интенсивность брекчирования возрастает по мере приближения к зоне измененных пород. Отчетливо видно, что эти же

полосы нарастающего брекчирования окаймляют с боков не только зону измененных пород, но и сам примыкающий к ней снизу субвертикальный апофиз рудного тела.

МИКРОСТРУКТУРЫ СЕРНОСЕЛЕНОВЫХ ПОРОД

Для микроструктурного анализа использованы образцы серноселеновых пород, отобранные в 2008 г. из осыпи у подножия юго-западной зоны измененных пород (см. рис. 5). Результаты их изучения (рис. 8–10, табл. 1–7) подтверждают наличие самородного селена, нередко в больших количествах. Основными породообразующими минералами серноселеновых отложений являются сера (см. табл. 1) и кварц (опал), в котором, как правило, присутствует небольшое количество серы (см. табл. 4). Самородный селен менее распространен, но в локальных селен-кварцевых агломератах (см. рис. 9г, д, и) он становится доминирующим минералом, тогда как самородная сера в этих концентрациях отсутствует. Тесные микроструктурные сращения кварца и самородного селена свидетельствуют об их сингенетичности – совместном образовании на стадии выделения и коагуляции геля кремнекислоты.

Относительно самородной серы селен эпигенетичен – он, нередко вместе с опалом, образует корочки и другие формы обрастания зерен самородной серы, а также частично заполняет имеющиеся пустоты. В свою очередь, самородный селен местами частично замещается селенидом ртути (тиманнитом). По данным спектрального анализа, в самородной сере серноселеновых пород присутствует примесь селена (см. табл. 1), а в самородном селене – примесь серы и, в некоторых случаях, ртути. В составе селен-кварцевых агрегатов, по спектральным данным (см. табл. 2, п. 8–9), имеются незначительные примеси халькогенида железа в форме ферроселита FeSe_2 (ашаволита FeSe) или грейгита Fe_3S_4 . В условных цветах рис. 9д примесь этого соединения придает селен-кварцевым агрегатам фиолетовый оттенок. Помимо серы, опала, селена и селенида ртути, в породах присутствуют барит, рутил и алюмосульфатфосфаты (см. табл. 3, 5–7).

Струйчатые текстуры серноселеновых пород находят свое продолжение и на микроструктурном уровне. При этом отдельные слойки, формирующие струйчатый облик, неоднородны по составу. В частности, на поверхности серноселеновых пород (см. рис. 8а) в направлении слева направо селен-опаловый агломерат сменяется агломератом самородной серы, затем агломератом с доминированием селенида ртути и далее вновь агломератом самородной серы.

На рис. 9а в серноселеновой породе присутствуют два наклонных слоя с локальным обогащением



Рис. 6. Северо-западная зона измененных пород, 2008 г.

1 – серосодержащие породы, 2 – обломки серноселеновых пород (см. рис. 7) в осыпном материале, 3 – вмещающие кварциты (3а – небрекчированные, 3б – среднебрекчированные, 3в – сильнобрекчированные), 4 – рудное тело.

Fig. 6. North-western zone of altered rocks, 2008.

1 – sulfur-containing rocks, 2 – fragments of sulfur-selenium rocks (see Fig. 7) in the scree material, 3 – enclosing quartzites (3a – non-brecciated, 3б – medium brecciated, 3в – strongly brecciated), 4 – ore body.

самородным селеном. Нижний из этих слоев обусловлен наличием крупных скоплений тонкозернистого агломерата самородного селена в опале (см. рис. 9б, г, д), тогда как в верхнем (см. рис. 9в, е) имеются отдельные сравнительно крупные (до 50 мкм) зерна самородного селена и широко развито обрастание зерен самородной серы мелкими выделениями и корочками селена и опала.

На рис. 9ж–и серно-селеновые породы изучаемого образца ограничены сверху слоем с развитием селен-опаловой минерализации, тогда как на рис. 9к–м эти же породы окаймляются снизу селен-тиманнитовой минерализацией. Такие варианты поверхностного развития селеновой минерализации аналогичны слоистости, показанной на рис. 8. Окаймление образцов слоями с повышенной селеновой минерализацией обусловлено их меньшей прочностью и склонностью образцов к раскалыванию

и осыпанию по слоям с максимальным развитием селеновой минерализации. Осыпной материал (см. рис. 10) с поверхности селеносодержащих пород представлен зернами самородного селена, тиманнита, фрагментами селен-опалового агломерата и самородной серой, покрытой корочками опал-селен-тиманнитового обрастания.

ГЕНЕЗИС СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Обычно генезис приповерхностных измененных пород Гайского месторождения рассматривается с позиций классической схемы гипергенеза (Зайков, Сергеев, 1993), в соответствии с которой изменение пород происходит в результате окисления сульфидного рудного тела на земной поверхности под воздействием нисходящих метеорных вод.



Рис. 7. Обломки серноселеновых пород в осыпном материале на карьерном уступе у подножия северо-западной зоны измененных пород, 2008 г.

Fig. 7. Fragments of sulfur-selenium rocks in screen material on a quarry ledge at the foot of the north-western zone of modified rocks, 2008.

Безальтернативность используемой схемы приводит к внутренним противоречиям в анализе фактического материала в работе (Зайков, Сергеев, 1993). В частности, отмечаемое В.В. Зайковым и Н.Б. Сергеевым присутствие в измененных породах моноклинной серы в качестве второстепенного минерала свидетельствует об их формировании при температурах выше 95.6°C , т. е., скорее, об эндогенном, а не экзогенно-гипергенном генезисе измененных пород. При более низких температурах сера метастабильна и переходит в ромбическую модификацию, сохраняя псевдоморфозы с моноклинным габитусом. Наличие этих псевдоморфоз, по мнению Н.П. Юшкина (1968), является ключевым признаком эндогенной (вулканической) серы. В отличие от В.В. Зайкова и Н.Б. Сергеева, мы в своих исследованиях не обнаружили идиоморфной серы, однако ксеноморфные выделения серы Гайского месторождения (см. рис. 8–10) по своим закругленным (“оплавленным”) формам полностью аналогичны сере вулканогенных кварц(опал)-серносulfидных ассоциаций (рис. 11), в кото-

рых псевдоморфозы ромбической серы по моноклинной столь же редки.

Активность эндогенных процессов проявляется также в зональном брекчировании и метасоматических изменениях вмещающих кварцитов, распространенности субвертикальной слоистости и “струйчатости” селеносодержащих отложений, наличии текстур “внедрения” селен-сернокварцевых сыпучек в вышележащие породы. В этом контексте причины возникновения в породах самородного селена приобретают особое значение, поскольку, как отмечают исследователи (Белогуб и др., 2006), обогащение селеном более характерно для эпитермальных (поверхностно-гидротермальных) месторождений и вулканических фумарол.

Рассмотрим значение некоторых фактов для реконструкции генезиса селеносодержащих пород. Присутствие в породах моноклинной самородной серы свидетельствует о температуре образования выше 95.6°C . Признак высокой геохимической активности водного конденсата (выделение геля кремнезема, образование трубчатых структур в новообразованном опале) – температура образо-

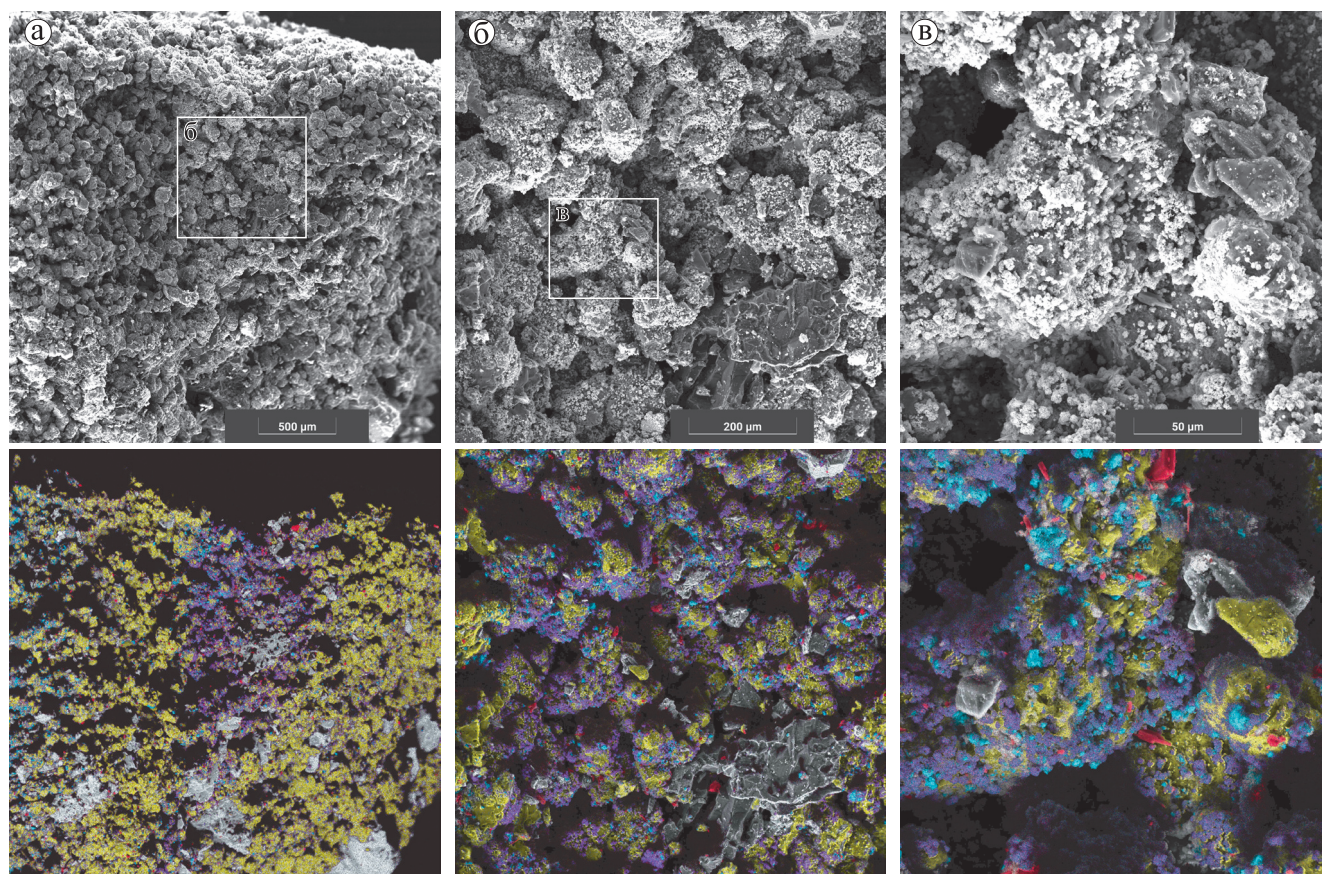


Рис. 8. Микроструктура поверхности серноселеновых отложений.

а–в – разные степени увеличения образца. Вверху – SE-изображения, внизу – расшифровка состава пород на этих изображениях по данным спектрального сканирования. Условные цвета: желтый – самородная сера, оттенки серого – диоксид кремния (опал), голубой – самородный селен, фиолетовый – селенид ртути (тиманнит), красный – диоксид титана (рутил).

Fig. 8. Microstructure of the surface of sulfur-selenium deposits.

а–в – different degrees of magnification of the sample. At the top there are SE images, at the bottom there is a decoding of the composition of rocks in these images according to spectral scanning data. Conditional colors: yellow – native sulfur, shades of gray – silicon dioxide (opal), blue – native selenium, violet – mercury selenide (tiemannite), red – titanium dioxide (rutile).

вания пород ниже 374°C (критическая температура воды). Уменьшить вероятный температурный диапазон позволяют прочностные характеристики пород. Их относительная стойкость к разрушению и осыпанию обусловлена слипанием (сплавлением) частиц самородной серы. Следовательно, температура пород при рассматриваемом минералообразовании лежала в пределах от 115–120°C (выше $T_{пл}$ ромбической (α) и моноклинной (β) серы) до 217°C ($T_{пл}$ селена). Условия образования гидротермального опала соответствуют температурам до 140°C и кислым или нейтральным значениям pH (Топчиева и др., 2017). Поэтому распространенность агрегатов самородного селена и опала (см. рис. 8) позволяет опустить верхнюю температурную границу образования пород до 150°C.

Для больших глубин конденсация серы (и сульфидообразование) и гидротермальные процессы

отделены друг от друга температурным интервалом в несколько сотен градусов², вследствие чего сульфидообразование и гидротермальные изменения пород разобщены в пространстве или времени. В условиях малых глубин P - T области образования конденсатов серы и воды сближаются (рис. 12) (Malyshev, Malysheva, 2022). С понижением температуры из-за изменения молекулярной структуры серный конденсат теряет свою химическую активность, превращаясь из агрессивного окислителя в химически пассивное вещество. Поэтому переходы сульфидной минерализации в отложения самородной серы и далее в гидротермальные образования могут свидетельствовать о поствулканической активности, доступной непо-

² Критическая температура воды 374°C, критическая температура серы 1040°C.

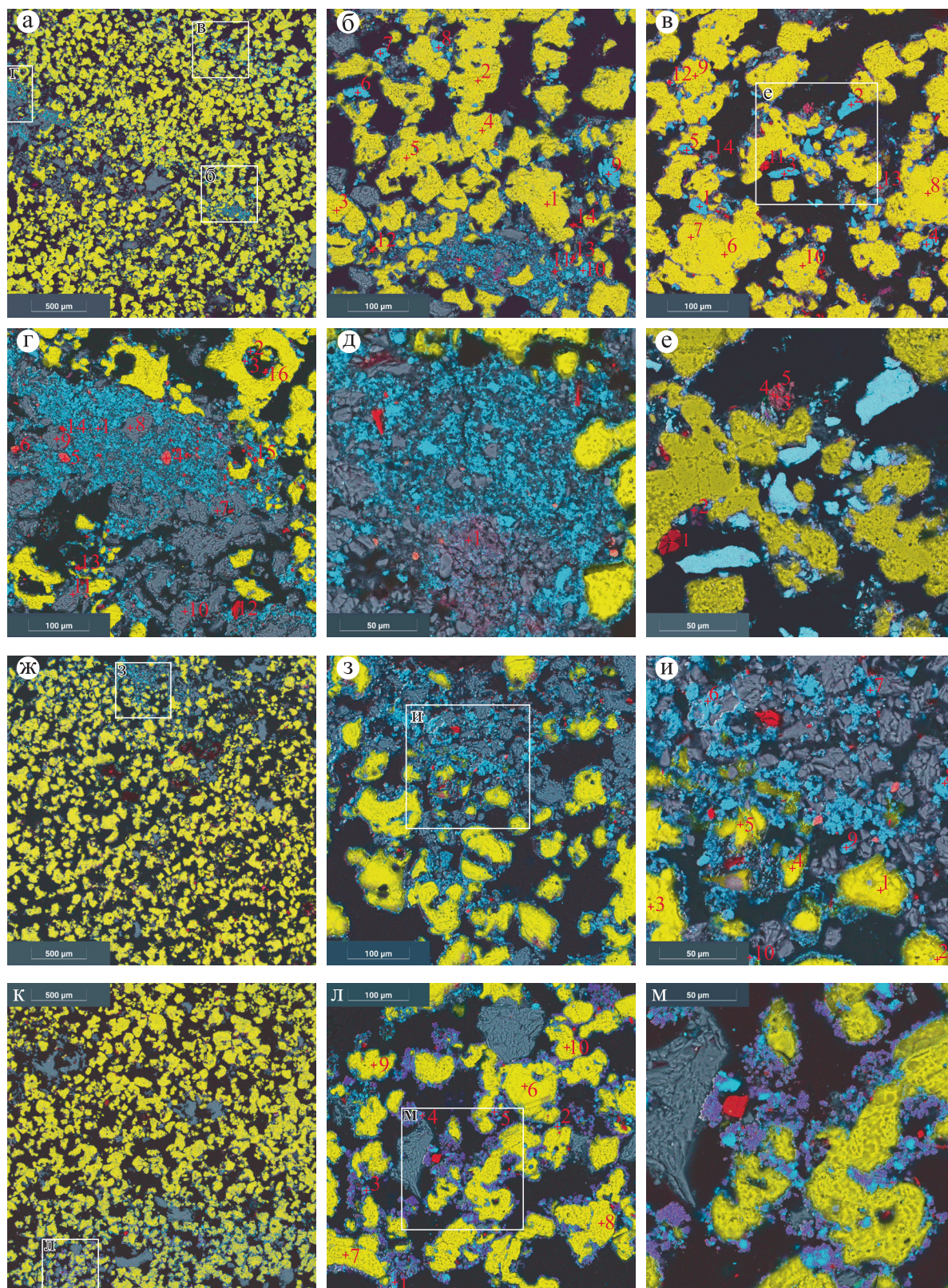


Рис. 9. Микроструктура серноселеновых отложений в аншлифе с расшифровкой состава пород по данным спектрального сканирования.

а–м – см. пояснения в тексте. Условные цвета: желтый – самородная сера, оттенки серого – диоксид кремния (опал), голубой – самородный селен, фиолетовый – селенид ртути (тиманнит), красный – диоксид титана (рутил), оранжевый – сульфат бария (барит), малиновый – фосфат алюминия.

Fig. 9. Microstructure of sulfur-selenium deposits in the anschliff with the interpretation of the composition of rocks according to spectral scanning data.

a–м – for explanations, see the text. Conditional colors: yellow – native sulfur, shades of gray – silicon dioxide (opal), blue – native selenium, violet – mercury selenide (tiemannite), red – titanium dioxide (rutile), orange – barium sulfate (barite), crimson – aluminum phosphate.

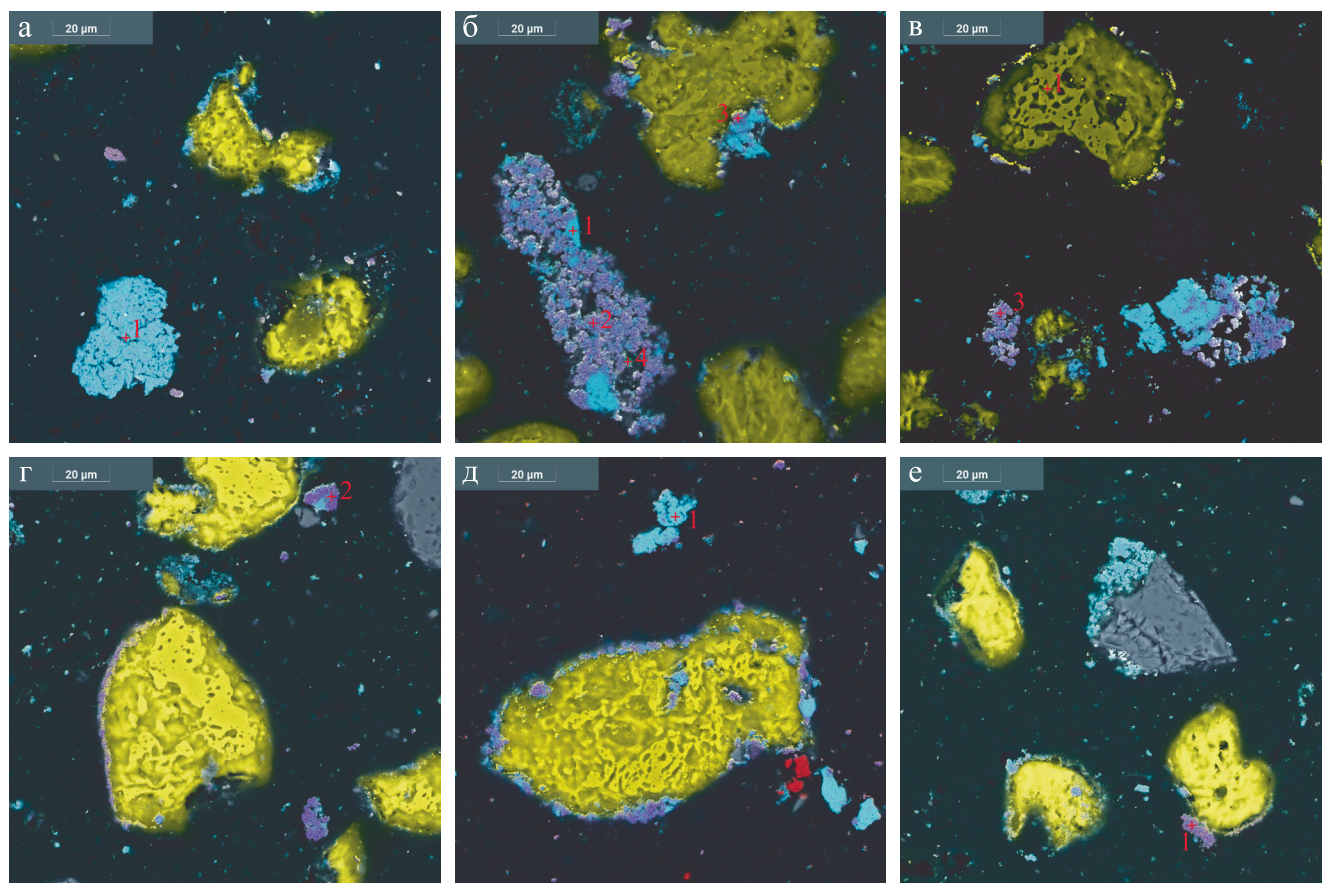


Рис. 10. Микроструктура селен-сернокварцевой сыпучки с расшифровкой состава по данным спектрального сканирования.

Условные цвета – см. рис. 8.

Fig. 10. Microstructure of selenium-sulfur-quartz powder with decoding of the composition according to spectral scanning data.

For conditional colors, see Fig. 8.

средственным наблюдениям (Вулканические..., 1971).

Существует простое и естественное объяснение обогащения селеном как апикальных измененных пород Гайского месторождения, так и вещества эпитермальных месторождений и вулканических фумарол. Селен по летучести аналогичен сере, но имеет более высокие критические параметры ($T_{кр} = 1317^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 38.5 \text{ МПа}$ (Rau, 1974)). Из-за этого при снижении температуры он претерпевает более интенсивное (по сравнению с серой) “вымораживание” (рис. 13). В частности, при температуре 400–600°C максимальное давление его паров отно-

сительно паров серы может составлять первые проценты, что вполне сопоставимо с его максимальными долями в составе руд – 1 мас. % (Hannington et al., 1999). Однако при охлаждении до 100°C его относительное содержание в парах серы не может превышать 0.001%. Следовательно, весь избыточный селен будет накапливаться в конденсате в составе вещества эпитермальных месторождений и вулканических фумарол.

В разрезе апикальных пород Гайского месторождения гель кремниевой кислоты оказывается естественным накопителем, предотвращающим дальнейший вынос селенового конденсата гидро-

Таблица 1. Составы (ат. %) самородных серы и селена в породах апикальной части Гайского месторождения

Table 1. Compositions (at. %) native sulfur and selenium in rocks of the apical part of the Gaisky deposit

№ п.п.	S	Se	Hg	Примечание	№ п.п.	S	Se	Hg	Примечание
1	97.94	2.06	Н. о.	Рис. 9б, точка 1	24	3.99	96.01	Н. о.	Рис. 9б, точка 8
2	99.06	0.94	—	Рис. 9б, точка 2	25	3.73	96.27	—	Рис. 9б, точка 9
3	99.41	0.59	—	Рис. 9б, точка 3	26	2.88	97.12	—	Рис. 9б, точка 10
4	98.19	1.81	—	Рис. 9б, точка 4	27	2.64	97.36	—	Рис. 9в, точка 1
5	98.48	1.52	—	Рис. 9б, точка 5	28	2.76	97.24	—	Рис. 9в, точка 2
6	99.19	0.81	—	Рис. 9в, точка 6	29	2.96	97.04	—	Рис. 9в, точка 3
7	97.22	2.78	—	Рис. 9в, точка 7	30	2.86	97.14	—	Рис. 9в, точка 4
8	98.90	1.10	—	Рис. 9в, точка 8	31	2.45	97.55	—	Рис. 9в, точка 5
9	98.75	1.25	—	Рис. 9в, точка 9	32	1.88	97.94	0.18	Рис. 9г, точка 1
10	96.77	3.23	—	Рис. 9в, точка 10	33	3.14	96.68	0.18	Рис. 9г, точка 2
11	97.81	2.19	—	Рис. 9и, точка 1	34	2.29	97.71	Н. о.	Рис. 9и, точка 6
12	97.44	2.56	—	Рис. 9и, точка 2	35	4.10	95.38	0.52	Рис. 9и, точка 7
13	96.78	3.22	—	Рис. 9и, точка 3	36	2.50	97.30	0.20	Рис. 9и, точка 8
14	96.68	3.32	—	Рис. 9и, точка 4	37	2.50	97.26	0.24	Рис. 9и, точка 9
15	96.85	3.15	—	Рис. 9и, точка 5	38	4.22	95.27	0.51	Рис. 9и, точка 10
16	98.41	1.59	—	Рис. 9л, точка 6	39	3.16	96.35	0.49	Рис. 9л, точка 1
17	98.65	1.35	—	Рис. 9л, точка 7	40	3.44	96.10	0.46	Рис. 9л, точка 2
18	98.27	1.73	—	Рис. 9л, точка 8	41	2.57	96.88	0.55	Рис. 9л, точка 3
19	97.76	2.24	—	Рис. 9л, точка 9	42	2.54	97.12	0.34	Рис. 9л, точка 4
20	97.91	2.09	—	Рис. 9л, точка 10	43	4.01	95.34	0.65	Рис. 9л, точка 5
21	98.23	1.77	—	Рис. 10в, точка 1	44	2.58	97.12	0.30	Рис. 10а, точка 1
22	3.44	96.56	—	Рис. 9б, точка 6	45	2.65	96.95	0.40	Рис. 10б, точка 1
23	3.06	96.94	—	Рис. 9б, точка 7	46	2.38	97.62	Н. о.	Рис. 10д, точка 1

Примечание. Результаты анализа приведены к 100%. В приведенных данных анализа № 1–21 соответствуют самородной Se-содержащей сере с брутто-формулой $S_{0.97-0.99}Se_{0.01-0.03}$. Анализы № 22–31, 34, 46 отвечают самородному S-содержащему селену с брутто-формулой $Se_{0.96-0.98}S_{0.02-0.04}$. Анализы № 32, 33, 35–45 выявляют S-Hg-содержащий селен с брутто-формулой $Se_{0.95-0.97}S_{0.03-0.04}Hg_{0-0.01}$. Не исключено, что примесь ртути в этом минерале указывает на примесь тиманнита с содержанием 0.5–1.5 мол. %. Н. о. – не обнаружено.

Note. The results of the analysis are reduced to 100%. In the data presented, analyses No. 1–21 correspond to native Se-containing sulfur with the gross formula $S_{0.97-0.99}Se_{0.01-0.03}$. Assays No. 22–31, 34, 46 correspond to native S-containing selenium with the gross formula $Se_{0.96-0.98}S_{0.02-0.04}$. Assays No. 32, 33, 35–45 reveal S-Hg-containing selenium with the gross formula $Se_{0.95-0.97}S_{0.03-0.04}Hg_{0-0.01}$. It is possible that an admixture of mercury in this mineral indicates an admixture of tiemannite with a content of 0.5–1.5 mol. %. Н. о. – not detected.

термальным потоком. Накопление селена зависит от объема селеносодержащих паров, прошедших через “вымораживание”. Поэтому для уникального по запасам Гайского медноколчеданного месторождения наличие феноменальных отложений самородного селена в разрезе эпитермальных пород вполне естественно. Ранее наиболее крупные скопления самородного селена были обнаружены в зоне окисления колчеданного месторождения Куль-Юрт-Тау (Палей, 1957), где самородный селен при содержании около 11 мас. % наблюдался в мало-мощном (3–10 см) слое черной сажистой пиритово-кварцевой сыпучки, залегающей на границе кварцевой сыпучки с сульфидной сыпучкой.

Какие бы то ни было альтернативные модели, объясняющие селеновое обогащение “зон окисления” с точки зрения концепции гипергенеза, отсутствуют (Belogub et al., 2020). Имеется лишь констатация эмпирических фактов, свидетельствующих об образовании селенидов и селеносодержащих сульфидов в условиях: 1) низкой активности S, когда Se может успешно конкурировать с S за образование халькогенидов;

2) локального окислительно-восстановительного барьера, который, по мнению исследователей (Belogub et al., 2020), возможно, образуется в результате жизнедеятельности живых организмов.

Оба эти условия присутствуют и в модели эндогенного селенового обогащения, но лишь с тем небольшим отличием, что окислительно-восстановительный барьер возникает не вследствие гипотетической жизнедеятельности живых организмов, а в результате закономерной эволюции самих эндогенных флюидов. Он соответствует *P-T* условиям начала водной конденсации, при которых преимущественно щелочной конденсат нейтрализуется и замещается водными кислотными растворами. Тем не менее оба указанных условия необходимы, но недостаточны для формирования селенового обогащения. Модель селенового обогащения становится полной лишь с учетом молекулярно-химических свойств самого селена, благодаря которым при снижении температуры он претерпевает более интенсивное (по сравнению с серой) “вымораживание” (см. рис. 13). И чем дольше длится этот

Таблица 2. Составы (ат. %) селеносодержащих минералов

Table 2. Compositions (at. %) of selenium-containing minerals

№ п.п.	Se	S	Hg	Ag	Fe	Ti	Cr	Ca	Si	Cl	I	Br	O	Примечание
1	47.93	Н. о.	48.22	1.98	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	1.87	Н. о.	Н. о.	Рис. 10б, точка 2
2	41.00	—	38.28	5.00	—	—	—	—	—	13.05	2.67	—	—	Рис. 10б, точка 3
3	39.80	—	39.38	3.27	—	—	—	—	—	14.65	2.90	—	—	Рис. 10г, точка 2
4	49.26	—	42.92	4.21	—	—	—	—	—	Н. о.	3.61	—	—	Рис. 10е, точка 1
5	14.21	3.47	3.30	32.48	—	—	—	—	9.02	13.88	2.81	2.80	18.03	Рис. 10б, точка 4
6	36.71	Н. о.	32.07	3.58	—	—	—	—	5.25	9.76	2.12	Н. о.	10.51	Рис. 10в, точка 3
7	72.50	5.58	Н. о.	0.57	—	—	—	—	6.89	0.69	Н. о.	—	13.78	
8	3.31	1.74	—	Н. о.	3.56	0.07	0.08	0.12	30.29	0.23	—	—	60.57	Рис. 9д, точка 1
9	90.95	3.30	0.66	—	5.09	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	—	—	Н. о.	Рис. 9г, точка 3

Примечание. Результаты анализа приведены к 100%. Эмпирические формулы: 1 – $(\text{Hg}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})(\text{Se}_{0.96}\text{J}_{0.04})$; 2 – $(\text{Hg}_{0.76}\text{Ag}_{0.1})_{0.86}(\text{Se}_{0.826}\text{Cl}_{0.36})_{1.14}$; 3 – $(\text{Hg}_{0.78}\text{Ag}_{0.06})_{0.84}(\text{Se}_{0.8}\text{Cl}_{0.3}\text{J}_{0.06})$; 4 – $(\text{Hg}_{0.86}\text{Ag}_{0.08})_{0.94}(\text{Se}_{0.98}\text{J}_{0.08})_{1.06}$; 5 – $0.73(\text{Ag}_{0.64}\text{Hg}_{0.06})_{0.7}(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.06}\text{Cl}_{0.28}\text{J}_{0.06}\text{Br}_{0.06})_{0.74} + 0.27\text{SiO}_2$; 6 – $0.84(\text{Hg}_{0.64}\text{Ag}_{0.08})_{0.72}(\text{Se}_{0.74}\text{S}_{0.06}\text{Cl}_{0.16}\text{J}_{0.04})_{0.94} + 0.167\text{SiO}_2$; 7 – $0.73\text{Se} + 0.27\text{SiO}_2$; 8 – SiO_2 с примесями; 9 – Se. Анализы № 1, 2 (дефицит катионов), № 3 (дефицит катионов), № 4, 5 (с примесью кварца), № 6 (сильный дефицит катионов) могут быть интерпретированы как фазово-гомогенные смеси тиманнита с хлораргиритом (AgCl), иодаргиритом (AgI) и бромаргиритом (AgBr). Общую концентрацию хлоридов в смеси с тиманнитом можно оценить в 4–25 мол. %. Анализы № 7, 9 соответствуют самородному селену с примесями (или наводкой от окружающих минералов). Анализ № 8 отвечает кварцу с незначительными примесями халькогенида железа в форме ферроселита FeSe_2 (ашаволита FeSe) или в форме грейгита Fe_3S_4 . Анализ № 9 соответствует самородному селену с примесями примерно тех же халькогенидов железа. Н. о. – не обнаружено.

Note. The results of the analysis are reduced to 100%. Empirical formulas: 1 – $(\text{Hg}_{0.96}\text{Ag}_{0.04})(\text{Se}_{0.96}\text{J}_{0.04})$; 2 – $(\text{Hg}_{0.76}\text{Ag}_{0.1})_{0.86}(\text{Se}_{0.826}\text{Cl}_{0.36})_{1.14}$; 3 – $(\text{Hg}_{0.78}\text{Ag}_{0.06})_{0.84}(\text{Se}_{0.8}\text{Cl}_{0.3}\text{J}_{0.06})$; 4 – $(\text{Hg}_{0.86}\text{Ag}_{0.08})_{0.94}(\text{Se}_{0.98}\text{J}_{0.08})_{1.06}$; 5 – $0.73(\text{Ag}_{0.64}\text{Hg}_{0.06})_{0.7}(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.06}\text{Cl}_{0.28}\text{J}_{0.06}\text{Br}_{0.06})_{0.74} + 0.27\text{SiO}_2$; 6 – $0.84(\text{Hg}_{0.64}\text{Ag}_{0.08})_{0.72}(\text{Se}_{0.74}\text{S}_{0.06}\text{Cl}_{0.16}\text{J}_{0.04})_{0.94} + 0.167\text{SiO}_2$; 7 – $0.73\text{Se} + 0.27\text{SiO}_2$; 8 – SiO_2 with impurities; 9 – Se. Assays No. 1, 2 (cation deficiency), No. 3 (cation deficiency), No. 4, 5 (with quartz admixture), No. 6 (severe cation deficiency) can be interpreted as phase-homogeneous mixtures of tiemannite with chlorargyrite (AgCl), iodargyrite (AgI) and bromargyrite (AgBr). The total concentration of chlorides in a mixture with tiemannite can be estimated at 4–25 mol. %. Assays No. 7, 9 correspond to native selenium with impurities (or the influence of surrounding minerals). Analysis No. 8 corresponds to quartz with minor impurities of iron chalcogenides in the form of ferroselite FeSe_2 (ashavolite FeSe) or in the form of greigite Fe_3S_4 . Analysis No. 9 corresponds to native selenium with admixtures of approximately the same iron chalcogenides. Н. о. – not detected.

Таблица 3. Составы (ат. %) барита

Table 3. Compositions (at. %) of barite

№ п.п.	Ba	Ca	Pb	S	Se	Si	O		Примечание
1	18.68	Н. о.	0.39	18.68	0.16	Н. о.	62.09	$(\text{Ba}_{0.99}\text{Pb}_{0.01})[(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})\text{O}_4]$	Рис. 9г, точка 4
2	19.71	—	Н. о.	19.57	0.15	0.43	60.14	$0.99(\text{Ba}_{0.99}\text{Pb}_{0.01})[(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})\text{O}_4] + 0.01\text{SiO}_2$	Рис. 9г, точка 5
3	15.76	—	0.44	15.99	0.04	0.76	67.01	$0.98(\text{Ba}_{0.98}\text{Pb}_{0.02})[\text{SO}_4] + 0.02\text{SiO}_2$	Рис. 9г, точка 6
4	17.15	0.30	0.36	18.84	1.83	1.93	59.56	$0.95(\text{Ba}_{0.831}\text{Pb}_{0.02}\text{Ca}_{0.01})[(\text{S}_{0.91}\text{Se}_{0.09})\text{O}_4] + 0.05\text{SiO}_2$	Рис. 9в, точка 12
5	18.73	Н. о.	Н. о.	19.22	0.34	1.15	60.56	$0.97\text{Ba}_{0.96}[(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})\text{O}_4] + 0.03\text{SiO}_2$	Рис. 9б, точка 11

Примечание. Результаты анализа приведены к 100%. Примеси в катионной (Ca, Pb) и анионной (Se) подрешетках с “загрязнением” кварцем (возможна аналитическая наводка). Н. о. – не обнаружено.

Note. The results of the analysis are reduced to 100%. Impurities in cationic (Ca, Pb) and anionic (Se) sublattices with “contamination” by quartz (possibly the influence of neighboring minerals). Н. о. – not detected.

процесс “вымораживания”, тем значительнее будет его кумулятивный эффект в результирующем селеном обогащении.

По мнению В.В. Зайкова и Н.Б. Сергеева (1993), зона гипергенеза Гайского месторождения образовывалась длительное время в различной климатической обстановке. Район месторождения входил в состав складчатой горной области, сформировавшейся к концу позднего палеозоя. Начиная с триаса эта область подвергалась денудации и пенеплеизации в условиях жаркого сухого и умеренно влажного климата. При этом общая последова-

тельность гипергенных преобразований сульфидных руд, по мнению исследователей, определяется связанным с темпами эрозии постепенным “наступлением” фронта выветривания на рудное тело. В целом исследователи считают, что “наряду с месторождениями Блява и Майкаин ‘С’ Гайское месторождение может служить ярким примером развития полного профиля зоны гипергенеза” (Зайков, Сергеев, 1993, с. 329). Поэтому наши данные о первичном (эндогенном) формировании этого профиля так или иначе затрагивают всю ныне действующую концепцию гипергенеза.

Таблица 4. Составы (ат. %) кварца (опала)

Table 4. Compositions (at. %) of quartz (opal)

№ п.п.	Si	O	S	Примечание
1	33.29	66.57	0.14	Рис. 9г, точка 7
2	33.29	66.59	0.12	Рис. 9г, точка 8
3	33.30	66.61	0.09	Рис. 9г, точка 9
4	33.30	66.61	0.09	Рис. 9г, точка 10
5	33.30	66.59	0.11	Рис. 9г, точка 11
6	33.21	66.43	0.36	Рис. 9в, точка 13
7	33.24	66.48	0.28	Рис. 9в, точка 14

Примечание. Результаты анализа приведены к 100%. Незначительная примесь серы в минерале обусловлена, скорее всего, аналитической наводкой.

Note. The results of the analysis are reduced to 100%. The insignificant admixture of sulfur in the mineral is most likely due to the influence of neighboring minerals.

Таблица 5. Составы (ат. %) алюмосульфосфатов

Table 5. Compositions (at. %) aluminosulfophosphates

Элемент	1	2	3	4
Ca	2.28	0.14	0.15	Н. о.
Ba	0.12	Н. о.	Н. о.	—
Sr	2.83	—	—	—
La	Н. о.	1.40	1.68	0.49
Ce	—	2.6	2.76	0.84
Pr	—	0.24	0.26	Н. о.
Nd	—	0.88	1.11	0.25
Th	—	Н. о.	Н. о.	0.81
Hg	—	—	—	9.69
Al	17.83	17.6	18.22	8.64
Si	Н. о.	0.19	Н. о.	1.00
P	5.66	10.82	11.36	4.02
S	6.11	0.58	0.63	Н. о.
Se	Н. о.	Н. о.	Н. о.	8.56
Cl	—	—	—	4.22
O	65.17	65.55	63.83	61.48
Примечание	Рис. 9е, точка 2	Рис. 9е, точка 3	Рис. 9е, точка 4	Рис. 9е, точка 5

Примечание. Результаты анализа приведены к 100%. Эмпирические формулы: 1 – $(\text{Ca}_{0.31}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.01})_{0.49}\text{Al}_{3.63}[\text{PO}_4]_{0.98}[\text{SO}_4]_{1.02}(\text{OH})_{6.59}$; 2 – $(\text{Ca}_{0.02}\text{La}_{0.06}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.01}\text{Nd}_{0.04})_{0.23}\text{Al}_{3.55}[\text{PO}_4]_{1.9}[\text{SO}_4]_{0.1}(\text{OH})_{5.42}$; 3 – $(\text{Ca}_{0.02}\text{La}_{0.06}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.01}\text{Nd}_{0.01})_{0.23}\text{Al}_{3.49}[\text{PO}_4]_{1.9}[\text{SO}_4]_{0.1}(\text{OH})_{5.15}$; 4 – $(\text{Hg}_{0.36}\text{La}_{0.03}\text{Ce}_{0.05}\text{Th}_{0.03})_{0.47}[\text{PO}_4]_{0.98}[\text{SeO}_4]_{0.82}\text{Cl}_{0.91}(\text{OH})_{2.46}$. Данные либо не очень качественные (сильное преобладание алюминия над катионами в восьмерной координации), либо относятся к минералам с необычной стехиометрией. Анализы № 1–3 могут быть интерпретированы как твердофазные смеси вудхаузеита $(\text{CaAl}_3[\text{PO}_4][\text{SO}_4](\text{OH})_6)$ + сванбергита $(\text{SrAl}_3[\text{PO}_4][\text{SO}_4](\text{OH})_6)$ + флоренсита $(\text{LnAl}_3[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_6)$. Анализ № 4, предположительно, артсмитит $(\text{Hg}_4\text{Al}[\text{PO}_4]_{1.74}(\text{OH})_{1.78})$ с твердофазно растворенной в нем примесью флоренсита. Исходя из такой модели минеральный состав алюмосульфосфатов, рассчитанный по пропорциям катионов восьмерной координации, можно представить в виде табл. 6. Н. о. – не обнаружено.

¹ Открыт в США на ртутном месторождении в 2002 г. Исключительно редкий.

Note. The results of the analysis are reduced to 100%. Empirical formulas: 1 – $(\text{Ca}_{0.31}\text{Sr}_{0.17}\text{Ba}_{0.01})_{0.49}\text{Al}_{3.63}[\text{PO}_4]_{0.98}[\text{SO}_4]_{1.02}(\text{OH})_{6.59}$; 2 – $(\text{Ca}_{0.02}\text{La}_{0.06}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.01}\text{Nd}_{0.04})_{0.23}\text{Al}_{3.55}[\text{PO}_4]_{1.9}[\text{SO}_4]_{0.1}(\text{OH})_{5.42}$; 3 – $(\text{Ca}_{0.02}\text{La}_{0.06}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.01}\text{Nd}_{0.01})_{0.23}\text{Al}_{3.49}[\text{PO}_4]_{1.9}[\text{SO}_4]_{0.1}(\text{OH})_{5.15}$; 4 – $(\text{Hg}_{0.36}\text{La}_{0.03}\text{Ce}_{0.05}\text{Th}_{0.03})_{0.47}[\text{PO}_4]_{0.98}[\text{SeO}_4]_{0.82}\text{Cl}_{0.91}(\text{OH})_{2.46}$. The data are either not of very high quality (a strong predominance of aluminum over cations in octal coordination), or relate to minerals with unusual stoichiometry. Assays No. 1–3 can be interpreted as solid-phase mixtures of woodhouseite $(\text{CaAl}_3[\text{PO}_4][\text{SO}_4](\text{OH})_6)$ + svanbergite $(\text{SrAl}_3[\text{PO}_4][\text{SO}_4](\text{OH})_6)$ + florencite $(\text{LnAl}_3[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_6)$. Analysis No. 4 presumably artsmithite $(\text{Hg}_4\text{Al}[\text{PO}_4]_{1.74}(\text{OH})_{1.78})$ with a solid-phase admixture of florencite dissolved in it. Based on this model, the mineral composition of aluminosulfate phosphates calculated by the proportions of octal coordination cations can be presented in the form of Table 6. Н. о. – not detected.

² It was discovered in the USA at a mercury deposit in 2002. Exceptionally rare.

Таблица 6. Минеральный состав алюмосульфосфатов, мол. %

Table 6. The mineral composition of aluminosulfophosphates, mol. %

№ п.п.	Минералы, %			
	Вудхаузеит	Сванбергит	Флоренсит	Артсмитит
1	67	33	—	—
2	9	—	91	—
3	10	—	90	—
4	—	—	22	78

Основы этой концепции сформулированы в 1936 г. С.С. Смирновым (1936) на основании многочисленных эмпирических фактов апикальной зональности рудных месторождений. Все эти факты рассматривались как результат воздействия на рудные тела кислорода, привносимого в зону окисления с атмосферными осадками. Альтернативные точки зрения в те годы не могли возникнуть, поскольку изучение реальных магматических и гидротермальных процессов только начиналось. Лишь в 1935 г. начала работу Камчатская вулканологическая станция.

При изучении зон активного вулканизма и сопутствующих им природных ресурсов уже к началу 1970-х годов были выявлены многочисленные факты перехода серных руд (сернокварцевых сыпучек) в преимущественно сульфидные отложения (Вулканические..., 1971). В частности, подобная зональность в приповерхностных вулканогенно-метасоматических образованиях установлена на Юго-Восточном и Северо-Восточном (см. рис. 11а) фумарольных полях влк. Менделеева, в барранко-се юго-западного склона влк. Мачеха, на внутренних склонах соммы влк. Криштофовича, у подножия влк. Билибина и в других местах. Более того, аналогичная зональность отмечается в вертикальных разрезах фумарол, где сера нередко на глубине 1.0–1.5 м сменяется черными сульфидами железа.

Таблица 7. Составы (ат. %) рутила

Table 7. Compositions (at. %) of rutile

№ п.п.	Ti	Al	Si	Ca	V	Cr	Fe	Zr	S	Se	O	Примечание
1	31.71	0.21	0.42	Н. о.	Н. о.	0.22	Н. о.	Н. о.	1.24	0.12	66.08	Рис. 4б, точка 12
2	29.59	Н. о.	0.78	—	—	0.21	—	0.07	0.32	0.05	68.98	Рис. 4б, точка 13
3	25.23	0.19	2.85	0.16	0.52	Н. о.	0.10	Н. о.	0.66	0.08	70.21	Рис. 4б, точка 14
4	31.45	Н. о.	0.35	0.15	Н. о.	—	Н. о.	—	0.55	0.01	67.49	Рис. 4в, точка 11
5	24.79	—	0.83	Н. о.	—	0.15	0.09	—	0.20	0.12	73.82	Рис. 4г, точка 12
6	35.09	—	0.97	0.06	0.25	0.23	Н. о.	0.09	0.43	0.07	62.81	Рис. 4г, точка 13
7	31.55	—	0.92	Н. о.	0.27	0.17	—	Н. о.	0.27	1.26	65.56	Рис. 4г, точка 14
8	29.97	—	1.27	—	0.18	0.11	—	—	1.33	1.01	66.13	Рис. 4г, точка 15
9	32.29	—	1.13	0.07	0.30	0.32	—	—	0.71	1.08	64.10	Рис. 4г, точка 16
10	68.49	—	1.78	0.47	0.79	Н. о.	0.34	—	1.60	0.00	26.53	Рис. 4е, точка 1

Примечание. Результаты анализа приведены к 100%. Возможны аналитические наводки от серы, селена и кварца.

Note. The results of the analysis are reduced to 100%. Possible influence from nearby sulfur, selenium and quartz.

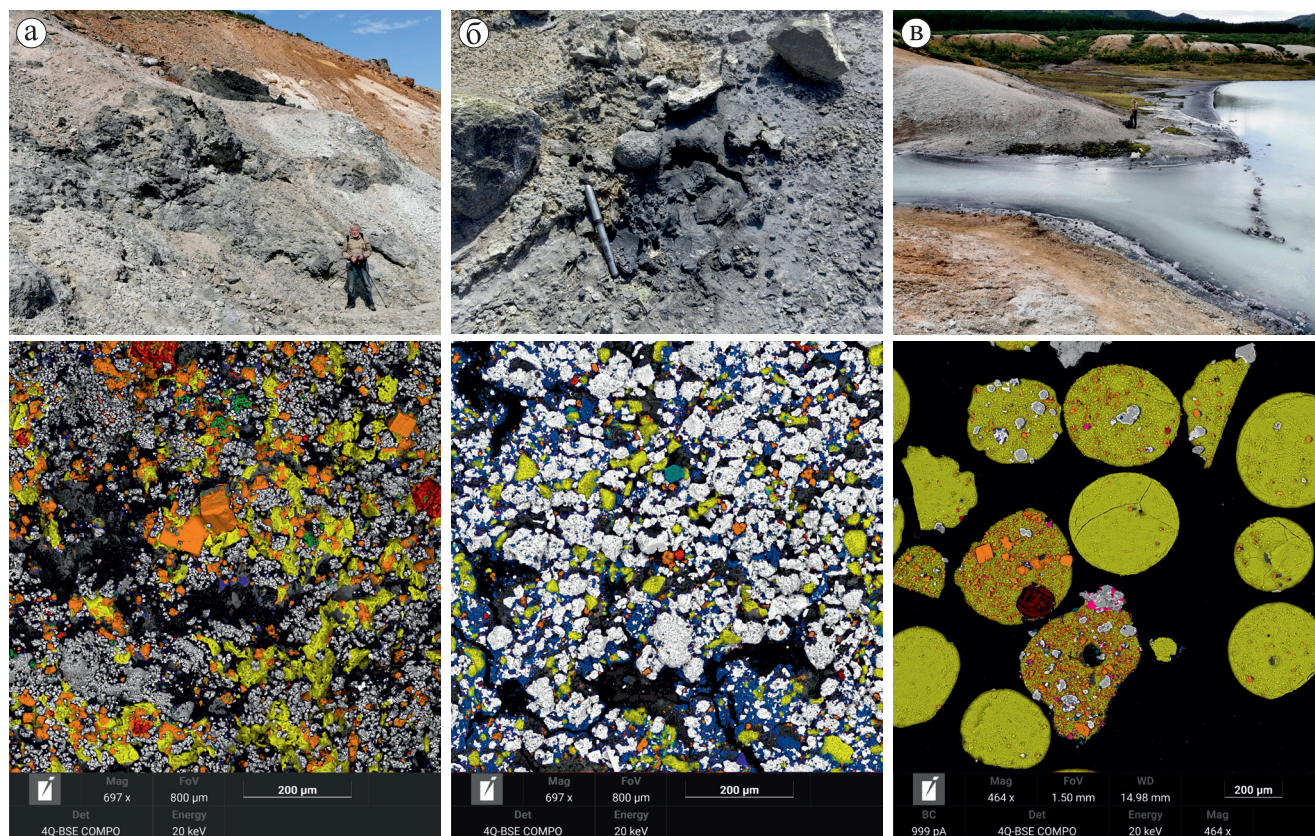


Рис. 11. Сера в вулканогенных кварц(опал)-серносульфидных ассоциациях.

а – Северо-Восточное фумарольное поле влк. Менделеева, о-в Кунашир; б – серносульфидоносный гель кремниевой кислоты на Центральном Восточном фумарольном поле влк. Головинна, о-в Кунашир, (вверху) и результаты его коагуляции в течение восьми месяцев в условиях сохранения исходной влажности (внизу); в – шариковая сера (застывшие капли серного расплава) на берегу оз. Кипящего, влк. Головинна.

Условные цвета: желтый – самородная сера, оранжевый – сульфид железа (пирит, марказит), малиновый – сульфид цинка (сфалерит), фиолетовый – сульфид мышьяка (аурипигмент), красный – диоксид титана (рутил), от белого до оттенков серого – диоксид кремния (опал), синий – alunite, светлый синий – алюмосиликаты (каолинит), темно-синий – силикаты, зеленый – сульфат железа.

Fig. 11. Sulfur in volcanogenic quartz(opal)-sulfur-sulfide associations.

а – the Northeastern fumarole field of the Mendelev Volcano, Kunashir Island; б – sulfuric-sulfide-bearing gel of silicic acid on the Central Eastern fumarole field of the Golovnin Volcano, Kunashir Island, (above) and the results of its coagulation for 8 months

under conditions of preservation of the initial humidity (below); в – sulfur spherules (frozen drops of sulfur melt) on the shore of Kipyashee Lake, Golovnin Volcano.

Conditional colors: yellow – native sulfur, orange – iron sulfide (pyrite, marcasite), crimson – zinc sulfide (sphalerite), purple – arsenic sulfide (auripigment), red – titanium dioxide (rutile), from white to shades of gray – silicon dioxide (opal), blue – alunite, light blue – aluminosilicates (kaolinite), dark blue – silicates, green – iron sulfate.

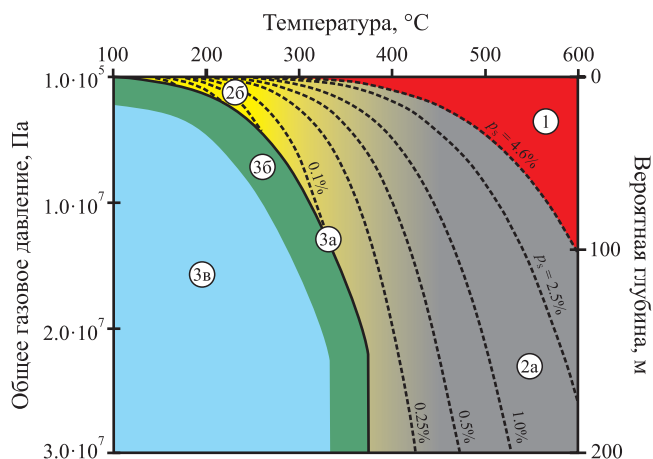


Рис. 12. P - T области геохимической активности высокотемпературных конденсатов в близповерхностных условиях.

1 – область геохимической активности щелочного конденсата, 2 – область геохимической активности конденсата серы (2а – область образования сульфидов, 2б – область образования месторождений самородной серы), 3 – область геохимической активности водного конденсата (3а – барьер нейтрализации, 3б – область повышенной кислотности водных растворов, 3в – область преимущественно нейтрализованных водных растворов), p_s – парциальное давление насыщенных паров серы относительно общего газового давления.

Fig. 12. P - T areas of geochemical activity of high-temperature condensates in shallow conditions.

1 – the area of geochemical activity of alkaline condensate, 2 – the area of geochemical activity of sulfur condensate (2a – the area of formation of sulfides, 2b – the area of formation of deposits of native sulfur), 3 – the area of geochemical activity of water condensate (3a – the neutralization barrier, 3b – the area of increased acidity of aqueous solutions, 3v – the area of predominantly neutralized aqueous solutions), p_s – the partial pressure of saturated sulfur vapor relative to the total gas pressure.

Близкая ситуация отмечается и в подводных малоглубинных условиях. В частности, на выходах донных гидротерм оз. Кипящего (см. рис. 11в) в кальдере влк. Головинна происходит образование и накопление сульфидных отложений, которые по мере удаления от оси газового потока переходят в сернокварцевые илы. Здесь же в гидротермах образуется, затем изливается на поверхность серно- и сульфидоносный гель кремниевой кислоты (см. рис. 11б) – прототип кварц(опал)-серносульфидных ассоциаций современных и древних вулканов. Латеральные переходы от сульфидизированной (в зонах газовой активно-

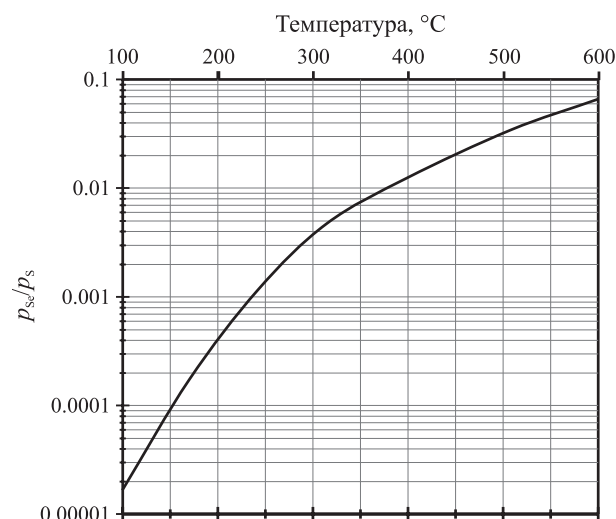


Рис. 13. Соотношение давлений насыщения для паров селена (p_{se}) и серы (p_s) в зависимости от температуры.

Fig. 13. The ratio of saturation pressures for selenium (p_{se}) and sulfur (p_s) vapors depending on temperature.

сти) к чистой сере установлены в серном расплаве в кратерах подводных вулканов (de Ronde et al., 2015). Максимальная глубина, на которой обнаружен сульфидизированный расплав серы, составляет 1700 м (Kim et al., 2011).

Все перечисленные случаи формирования первичного профиля апикального окисления обусловлены не влиянием атмосферного кислорода, а естественной эволюцией эндогенных флюидов: в эпипермальных и низкобарических условиях химическая активность серы снижается, а начало конденсации воды ведет к возникновению локального окислительно-восстановительного барьера с образованием геля кремниевой кислоты, нейтрализацией щелочей и возникновением волны кислотности (см. рис. 12).

Рассматривая апикальный профиль окисления уральских колчеданных месторождений, необходимо учитывать различия в условиях их образования, которые претерпевали закономерные палеогеографические изменения: от мелководных морей к глубоководным бассейнам и далее через подводные вулканические пояса до островных дуг (Медноколчеданные..., 1985, 1988, 1992). При этом, как показывает молекулярно-химическое моделирование (Малышев, 2007; Malyshev, Malysheva, 2022),

глубина перекрывающей водной толщи влияет на специфику колчеданного рудообразования, обуславливая вариации от сульфидообразования по типу “черных курильщиков” в глубоководных гидротермальных полях до формирования наземных и мелководных кварц(опал)-серносульфидных ассоциаций.

В качестве возможного примера влияния различий в условиях образования можно привести два колчеданных месторождения Медногорского района – Яман-Касы и Блява. Оба месторождения приурочены к силурийской блявинской свите (Сервакин и др., 1992). В пределах этой свиты формирование руд Яман-Касы соответствует завершению наиболее раннего ритма толеит-риодацитового вулканизма, тогда как руды Блявинского месторождения приурочены к завершению второго и главного ритма толеит-риодацитового вулканизма.

В кровле более раннего Яман-Касинского месторождения обнаружены многочисленные остатки оруденелой фауны, сходной с организмами, населяющими современные “черные курильщики”, а рядом с колониями организмов встречаются реликты запечатанных палеогидротермальных сульфидных трубок (Масленников, 1999). Зона окисления с сернокварцевыми сыпучками на этом месторождении отсутствует.

В апикальной части более позднего Блявинского месторождения, напротив, не обнаружено следов оруденелой фауны, зато присутствуют сплошные плотные массы самородной серы в виде более или менее горизонтально залегающих прослоев разной мощности или линз как на границе колчеданной сыпучки с кремнисто-гипсовой сыпучкой, так и среди самой кремнисто-гипсовой сыпучки, а также на границе последней с вышележащим ярозитом (Шадлун, 1948). Именно это обстоятельство, по мнению исследователей (Зайков, Сергеев, 1993), позволяет рассматривать зону окисления Блявинского месторождения как пример развития полного профиля зоны гипергенеза.

Месторождения расположены на расстоянии 5.5 км друг от друга, находясь в современном рельефе примерно на одном гипсометрическом уровне. Поэтому сложно объяснить тот факт, что начавшееся в триасе постепенное “наступление” фронта выветривания, сформировав на Блявинском месторождении полный профиль гипергенеза, не оказало аналогичного воздействия на апикальные породы Яман-Касы. Проще считать, что профиль апикальных пород в значительной степени первичен и определяется палеогеографическими условиями формирования месторождений: глубоководными – для более раннего месторождения Яман-Касы и субаэральными – для более позднего месторождения Блява.

Что касается развивающихся в последнее время представлений о наличии зон подводного гипергенеза (Belogub et al., 2020), то, строго говоря, к исходной концепции гипергенеза как к воздействию на сульфиды атмосферного кислорода они имеют отдаленное отношение. Содержание кислорода в придонных слоях воды озер, морей и океанов невелико, а механизмы его восполнения отсутствуют. Поэтому исследователи вынуждены прибегать к объяснению имеющихся фактов апикального окисления за счет локального окислительно-восстановительного барьера, возможно возникающего при жизнедеятельности организмов. Причинно-следственная связь между бентосом и процессами апикального окисления, по нашему мнению, неоднозначна. При обсуждении этой связи прежде всего необходимо принять во внимание вероятную первичность профиля окисления апикальных пород, возникающую вследствие естественной эволюции эндогенных флюидов в эпитермальных и низкобарических условиях.

В завершение обсуждения необходимо отметить, что наши утверждения о первичности профиля апикального окисления на Гайском месторождении могут иметь важное практическое значение. Кроме селенового обогащения, здесь установлено (Сергеев и др., 1994), что к апикальному профилю окисления приурочена значительная часть (около 40%) запасов золота и серебра. Она сосредоточена в маломощном (0.5–3.5 м) горизонте сернокварцевых пород, содержащем в среднем 52.2 г/т Au и 389.3 г/т Ag. Минералы благородных металлов в этом горизонте тесно ассоциируют со скрытокристаллическими кварцем и опалом, а также с самородной серой.

Количество месторождений на Урале с полным профилем апикального окисления невелико. Этот факт можно рассматривать как следствие поверхностной денудации, разрушающей в первую очередь субаэральные газогидротермальные образования. Между тем в современных и недавних вулканических областях существует большое количество потерявших активность, но еще не разрушенных объектов с аналогичным профилем апикального окисления. Это позволяет рассматривать сернокварцевые части их профиля как объекты с потенциальной благороднометалльной минерализацией и требует более внимательного к ним отношения.

Благодарности

Авторы благодарны В.И. Силаеву за помощь в минералогической части работы и техническом редактировании рукописи, Д.А. Замятину, Н.С. Чебыкину и Л.В. Леоновой за консультации и помощь в работе на сканирующем электронном микроскопе, а также рецензентам за внимательное и доброжелательное отношение к работе и ценные замечания, полезные для ее развития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Яковлева В.А. (2006) Минералогия селена в колчеданных месторождениях Южного Урала. *Металлогения древних и современных океанов*. Миасс: Ин-т минералогии УрО РАН, 96-100.
- Вулканические серные месторождения и некоторые проблемы гидротермального рудообразования. (1971) (Под ред. Г.М. Власова). М.: Наука, 360 с.
- Зайков В.В., Сергеев Н.Б. (1993) Зона гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал). *Геология рудн. месторождений*, **35**(4), 320-332.
- Малышев А.И. (2015) Газовый фактор в эндогенных процессах. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 324 с.
- Малышев А.И. (2007) Особенности колчеданного рудообразования в субмаринных условиях разной глубинности. *Докл. АН*, **414**(6), 805-809.
- Масленников В.В. (1999) Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданоносных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 388 с.
- 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. (2014) Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 340 с.
- Медноколчеданные месторождения Урала: Геологические условия размещения. (1985) (Под ред. В.И. Смирнова). Свердловск: УрО АН СССР, 288 с.
- Медноколчеданные месторождения Урала. Геологическое строение. (1988) (В.А. Прокин, Ф.П. Буслаев, М.И. Исмагилов и др.). Свердловск: УрО АН СССР, 241 с.
- Медноколчеданные месторождения Урала: Условия формирования. (1992) (Под ред. С.Н. Иванова, В.А. Прокина). Екатеринбург: УрО РАН, 307 с.
- Палей И.П. (1957) Концентрация самородного селена в зоне окисления колчеданного месторождения. *Геохимия*, (7), 640-641.
- Серавкин И.Б., Косарев А.М., Салихов Д.Н., Знаменский С.Е., Родичева З.И., Рыкус М.В., Сначев В.И. (1992) Вулканизм Южного Урала. М.: Наука, 197 с.
- Сергеев Н.Б., Зайков В.В., Лапутина И.П., Трофимов О.В. (1994) Золото и серебро в зоне гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал). *Геология рудн. месторождений*, **36**(2), 169-183.
- Смирнов С.С. (1936) Зона окисления сульфидных месторождений. Л.; М.: ОНТИ НКТП СССР, 292 с.
- Топчиева О.М., Петровский В.А., Назарова М.А., Чубаров В.М., Сухарев А.Е. (2017) Условия формирования опалов Северо-Мутновской вулканической зоны, Камчатка. *Вестн. Пермск. ун-та*, **16**(1), 35-47.
- Физические величины: Справочник. (1991) М.: Энергоатомиздат, 1232 с.
- Читаева Н.А. (1965) Распределение селена и теллура в зоне окисления медноколчеданных месторождений Южного Урала. *Геохимия*, (9), 1140-1153.
- Шадлун Т.Н. (1948) Минералогия зоны окисления колчеданного месторождения Блява на Южном Урале. М.: Изд-во АН СССР, 103 с. (Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 96. Сер. рудн. месторождений, (11)).
- Юшкин Н.П. (1968) Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Л.: Наука, 187 с.
- Belogub E.V., Ayupova N.R., Krivovichev V.G., Novoselov K.A., Blinov I.A., Charykova M.V. (2020) Se minerals in the continental and submarine oxidation zones of the South Urals volcanogenic-hosted massive sulfide deposits: A review. *Ore Geol. Rev.*, **122**, 103500. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103500>
- Belogub E.V., Novoselov C.A., Spiro B., Yakovleva B. (2003) Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and gold-bearing gossan deposit, South Urals. *Mineral. Magaz.*, **67**(2), 339-354.
- de Ronde C.E.J., Chadwick Jr. W.W., Ditchburn R.G., Embley R.W., Tunncliffe V., Baker E.T., Walker S.L., Ferrini V.L., Merle S.M. (2015) Molten Sulfur Lakes of Intraoceanic Arc Volcanoes. (Eds D. Rouwe, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck). Volcanic Lakes. *Advances in Volcanology*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_11
- Hannington M.D., Bleeker W., Kjarsgaard I. (1999) Sulfide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Creek Deposit. Pt II. The bornite zone. *Econ. Geol. Monogr.*, **10**, 225-266. <https://doi.org/10.5382/Mono.10.08>
- Kim J., Lee K.-Y., Kim J.-H. (2011) Metal-bearing molten sulfur collected from a submarine volcano: implications for vapor transport of metals in seafloor hydrothermal systems. *Geology*, **39**, 351-354. <https://doi.org/10.1130/G31665.1>
- Malyshev A., Malysheva L. (2022) Sulfur in ore formation. *Ore Geol. Rev.*, **150C**, 105199. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105199>
- Rau H. (1974) Vapour composition and critical constants of selenium. *J. Chem. Thermodynam.*, **6**, 525-535.

REFERENCES

- Belogub E.V., Ayupova N.R., Krivovichev V.G., Novoselov K.A., Blinov I.A., Charykova M.V. (2020) Se minerals in the continental and submarine oxidation zones of the South Urals volcanogenic-hosted massive sulfide deposits: A review. *Ore Geol. Rev.*, **122**, 103500. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103500>
- Belogub E.V., Novoselov C.A., Spiro B., Yakovleva B. (2003) Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and gold-bearing gossan deposit, South Urals. *Mineral. Magaz.*, **67**(2), 339-354.
- Belogub E.V., Novoselov K.A., Yakovleva B.A. (2006) Mineralogy of selenium in pyrite deposits of the Southern Urals. *Metallogeny of ancient and modern oceans*. Miass, UB RAS, 96-100. (In Russ.)
- Chitaeva N.A. (1965) Distribution of selenium and tellurium in the oxidation zone of copper pyrite deposits of the Southern Urals. *Geokhimiya*, (9), 1140-1153. (In Russ.)
- de Ronde C.E.J., Chadwick Jr. W.W., Ditchburn R.G., Embley R.W., Tunncliffe V., Baker E.T., Walker S.L., Ferrini V.L., Merle S.M. (2015) Molten Sulfur Lakes of Intraoceanic Arc Volcanoes. (Eds D. Rouwe, B. Christenson, F. Tassi, J. Vandemeulebrouck). Volcanic Lakes.

- Advances in Volcanology. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36833-2_11
- Hannington M.D., Bleeker W., Kjarsgaard I. (1999) Sulfide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Creek Deposit. Pt II. The bornite zone. *Econ. Geol. Monogr.*, **10**, 225-266. <https://doi.org/10.5382/Mono.10.08>
- Kim J., Lee K.-Y., Kim J.-H. (2011) Metal-bearing molten sulfur collected from a submarine volcano: implications for vapor transport of metals in seafloor hydrothermal systems. *Geology*, **39**, 351-354. <https://doi.org/10.1130/G31665.1>
- Malyshev A.I. (2007) Specific Features of Massive Sulfide Ore Formation under Submarine Conditions at Various Depths. *Dokl. Earth Sci.*, **415**(5), 751-754 (translated from *Dokl. AN*, **414**(6), 805-809). <https://doi.org/10.1134/S1028334X07050200>
- Malyshev A.I. (2015) Gas factor in endogenous processes. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 324 p. (In Russ.)
- Malyshev A., Malysheva L. (2022) Sulfur in ore formation. *Ore Geol. Rev.*, **150C**, 105199. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105199>
- Maslennikov V.V. (1999) Sedimentogenesis, halmyrolysis and ecology of the massive sulfide paleohydrothermal fields (after the example of the Southern Urals). Miass, Geotur Publ., 348 p. (In Russ.)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tret'yakov G.A., Melekestseva I.Yu., Safina N.P., Belogub E.V., Larzh R.R., Danyushevskii L.V., Tseluiko A.S., Krainev Yu.D. (2014) Toxic elements in massive sulfide systems. Ekaterinburg, RIO UB RAS Publ., 340 p. (In Russ.)
- Massive sulfide deposits of the Urals. Geological conditions of placement. (1985) (Ed. V.I. Smirnov). Sverdlovsk, UrO AN SSSR Publ., 288 p. (In Russ.)
- Massive sulfide deposits of the Urals: Geological structure. (1988) (V.A. Prokin, F.P. Buslaev, M.I. Ismagilov et al.). Sverdlovsk, UrO AN SSSR Publ., 241 p. (In Russ.)
- Massive sulfide deposits of the Urals: Conditions of formation. (1992) (Eds S.N. Ivanov, V.A. Prokin). Ekaterinburg, UrO AN SSSR Publ., 307 p. (In Russ.)
- Palei I.P. (1957) Native selenium concentration in the oxidation zone of a sulphide ores deposit. *Geokhimiya*, (7), 640-641. (In Russ.)
- Physical quantities. Guide. (1991) Moscow, Energoatomizdat Publ., 1232 p. (In Russ.)
- Rau H. (1974) Vapour composition and critical constants of selenium. *J. Chem. Thermodynam.*, **6**, 525-535.
- Seravkin I.B., Kosarev A.M., Salikhov D.N., Znamenskii S.E., Rodicheva Z.I., Rykus M.V., Snachev V.I. (1992) Volcanism of the Southern Urals. Moscow, Nauka Publ., 197 p. (In Russ.)
- Sergeev N.B., Zaikov V.V., Laputina I.P., Trofimov O.V. (1994) Gold and silver in the hypergenesis zone of the pyrite deposit of the Gayskoye deposit (Southern Urals). *Geol. Rudn. Mestorozh.*, **36**(2), 169-183.
- Shadlun T.N. (1948) Mineralogy of the oxidation zone of the pyrite deposit Blyava in the Southern Urals. Moscow, Publishing House of the USSR Academy of Sciences., 103 p. (Tr. Instituta Geol. Nauk AN SSSR, vyp. 96. Ser. Rudn. Mestorozh., (11)).
- Smirnov S.S. (1936) The oxidation zone of sulfide deposits. Leningrad, Moscow, ONTI NKTP SSSR Publ., 292 p. (In Russ.)
- Topchieva O.M., Petrovsky V.A., Nazarova M.A., Chubarov V.M., Sukharev A.E. (2017) The conditions of opal formation within the North-Mutnovskaya volcanic zone of Kamchatka. *Vestn. Perm. Universiteta*, **16**(1), 35-47. (In Russ.) <https://doi.org/10.17072/psu.geol.16.1.35>
- Volcanic sulfur deposits and some problems of hydrothermal ore formation. (1971) (Ed. G.M. Vlasov). Moscow, Nauka Publ., 360 p. (In Russ.)
- Yushkin N.P. (1968) Mineralogy and paragenesis of native sulfur in exogenous deposits. Leningrad, Nedra Publ., 187 p. (In Russ.)
- Zaikov V.V., Sergeev N.B. (1993) The supergene zone of sulphide ores of the Gaiskoe deposit (South Urals). *Geol. Ore Dep.*, **35**(4), 320-332. (In Russ.)