

УДК 551.7

## ЖЕЛЕЗНАЯ ШЛЯПА ЮБИЛЕЙНОГО КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) – СВИДЕТЕЛЬСТВА ПРИДОННОГО ФОРМИРОВАНИЯ

© 2019 г. К. А. Новоселов<sup>1,\*</sup>, Е. В. Белогуб<sup>1</sup>, С. А. Садыков<sup>1</sup>, И. В. Викентьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт минералогии УрО РАН  
456317 Миасс, Ильменский заповедник

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
119017 Москва, Старомонетный переулок, 35

\*E-mail: const31@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.07.2017 г.

Зона окисления Юбилейного колчеданного месторождения на Южном Урале погребена под юрскими осадками, содержащими углефицированные останки растений. Уникальной минералогической чертой железной шляпы на этом месторождении является широкое развитие сидерита. Вариации изотопного состава углерода сидерита составляют -20.0 ... -23.4‰ PDB. Это близко к значению  $\delta^{13}\text{C}$  углей из перекрывающих осадков (-23.5 ... -26.2‰ PDB). Предполагается, что образование сидерита является результатом взаимодействия растворов триасовой зоны окисления и продуктов ферментации органики.

**Ключевые слова:** Урал, Юбилейное, зона окисления, сидерит, изотопия углерода

**DOI:** 10.31857/S0024-497X2019190-100

Урал является одной из крупнейших колчеданосных провинций Мира [Prokin, Buslaev, 1999; Зайков и др., 2001; Контарь, 2013]. Формирование колчеданосных вулканических комплексов здесь происходило в ордовике – девоне в окраинных морях и островных дугах Уральско-го палеоокеана. Континентальный цикл развития региона начался в триасе. Корообразование и формирование зон окисления колчеданных месторождений происходило в несколько этапов в различных климатических обстановках. В настоящее время месторождения расположены в двух климатических зонах: гумидной и семиаридной, что географически соответствует Среднему и Южному Уралу. Горная страна в различной степени денудирована, на Южном Урале преобразована в пенеплен.

Зоны окисления южноуральских колчеданных месторождений, в целом, имеют сходную структуру [Белогуб, 2009]. Сверху вниз здесь выделяются железная шляпа, подзоны ярозита, выщелачивания и вторичного медно-сульфидного обогащения. Положение границы между подзонами зависит от колебаний зеркала грунтовых вод [Emmons, 1917; Самама, 1989]. Мощность отдельных подзон варьирует от нескольких сантиметров до десятков метров в зависимости от климата, продолжительности окисления, геоморфологии, тектонической нарушенности и т.д.

Железная шляпа представлена бурыми железняками, в которых преобладают окси/гидроксиды железа и кремния с подчиненным количеством других классов минералов. Бурые железняки могут выходить на дневную поверхность и формировать элювиальный ореол. В ярозитовой подзоне определяющим является присутствие сульфатов ярозитовой группы. Эта подзона развивается только в семиаридных и аридных обстановках [Scott, 1987]. Подзона выщелачивания формируется на границе окислительной и восстановительной обстановок вблизи зеркала грунтовых вод в области его сезонных и многолетних колебаний. Для нее типичны «сыпучки» пиритового, кварцевого, баритового или смешанного состава. Ниже зеркала грунтовых вод имеет место подзона вторичного медно-сульфидного обогащения, характерными минералами которой являются халькозин и ковеллин.

Между тем, существуют специфические ситуации, когда классическая зональность и минералогия зоны окисления трансформируются из-за особенностей геологической обстановки и истории формирования. Например, зона окисления над слепыми рудными телами может иметь редуцированную и неотчетливую зональность с необычной минералогией [Belogub et al., 2008]. Специфичными оказываются зоны окисления погребенных залежей [Tornos et al., 2017]. В южной части

Урала ряд зон окисления перекрыты морскими осадками. При этом в осадках отмечаются эпигенетические изменения, обусловленные взаимодействием морских вод и вод зоны окисления [Читаева, 1970]. Юрские морские отложения, перекрывающие Блявинское колчеданное месторождение, содержат дистенезит  $\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \times 5\text{H}_2\text{O}$ , присутствие которого объясняется взаимодействием минерализованных растворов зоны окисления с глауконитом [Герман-Русакова, 1962].

Целью данного исследования является определение причин минералогической специфики зоны окисления Юбилейного месторождения, где сидерит, наряду с окси-гидроксидами железа, является породообразующим минералом железной шляпы. Среди вмещающих пород месторождения нет очевидных источников карбонат-иона для формирования значительных объемов карбонатной минерализации. Однако, зона окисления погребена под юрскими угленосными осадками. Изотопный состав углерода использовался для доказательства эпигенетической природы сидерита.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Геологические наблюдения и отбор проб осуществлялся в добычном карьере Юбилейного месторождения в 2001–2003 гг. Рудная минералогия изучалась в полированных шлифах с использованием методов оптической (AxioScope A1, Carl Zeiss) и электронной (Vega3 Tescan) микроскопии.

Химический состав сидерита определен методом атомной-адсорбции на приборе Perkin-Elmer-3110 (Институт минералогии УрО РАН, аналитик М.Н. Маляренко). Содержания  $\text{CO}_2$  не определялись.

Изотопный состав кислорода и углерода изучался в аналитическом центре ДВГИ РАН (Владивосток). Изотопный состав кислорода и углерода измерялся на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 (Thermo Scientific, Германия). Результаты были откалиброваны с использованием стандартов NBS-28 и UWG-2. Воспроизводимость измерений  $\delta^{18}\text{O}$  ( $1\sigma$ ) составляла 0.1‰.

Также изотопный анализ углерода был выполнен в Институте минералогии УрО РАН (Миасс) с использованием масс-спектрометра Delta+Advantage (Thermo Finnigan). Внутренний лабораторный стандарт проверен на соответствие международным стандартам NBS18 и NBS19. Воспроизводимость измерений  $\delta^{13}\text{C}$  ( $1\sigma$ ) была  $\leq 0.1\text{‰}$ .

Изотопный состав кислорода приведен относительно стандарта VSMOW; изотопный состав углерода – относительно стандарта PDB.

## КРАТКОЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЮБИЛЕЙНОГО КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Юбилейное колчеданное месторождение с запасами колчеданных руд более 100 млн т расположено в степной части Башкортостана в 100 км южнее г. Сибай ( $52.166^\circ$  с.ш.,  $58.130^\circ$  в.д.) в междуречье Таналык–Бузавлык. Горные работы на месторождении начались в 1996 г.

Месторождение относится к уральскому типу. Зона окисления колчеданных руд золотоносна и имела экономическую значимость. Месторождение локализовано в южной части Баймак-Бурбайского рудного района (Западно-Магнитогорская палеоостровная дуга) (рис. 1) [Prokin, Buslaev, 1999; Зайков и др., 2001].

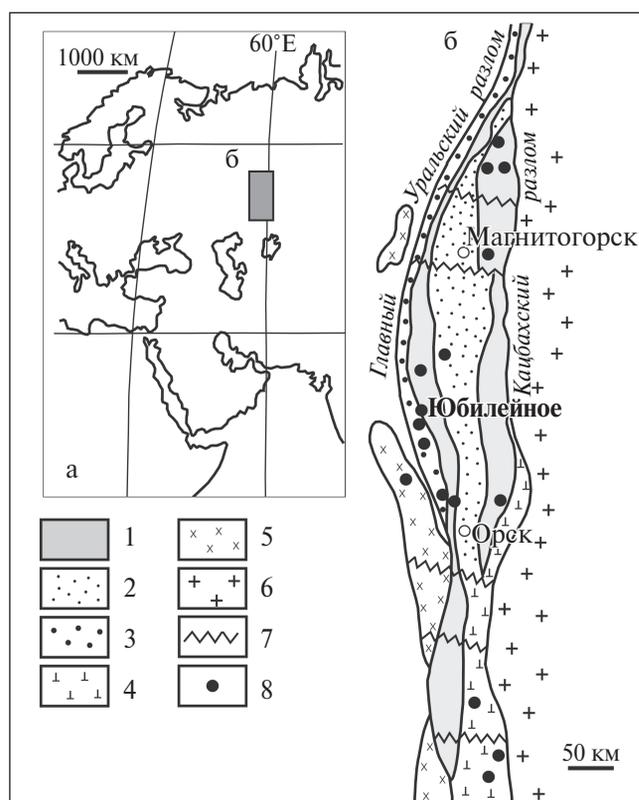
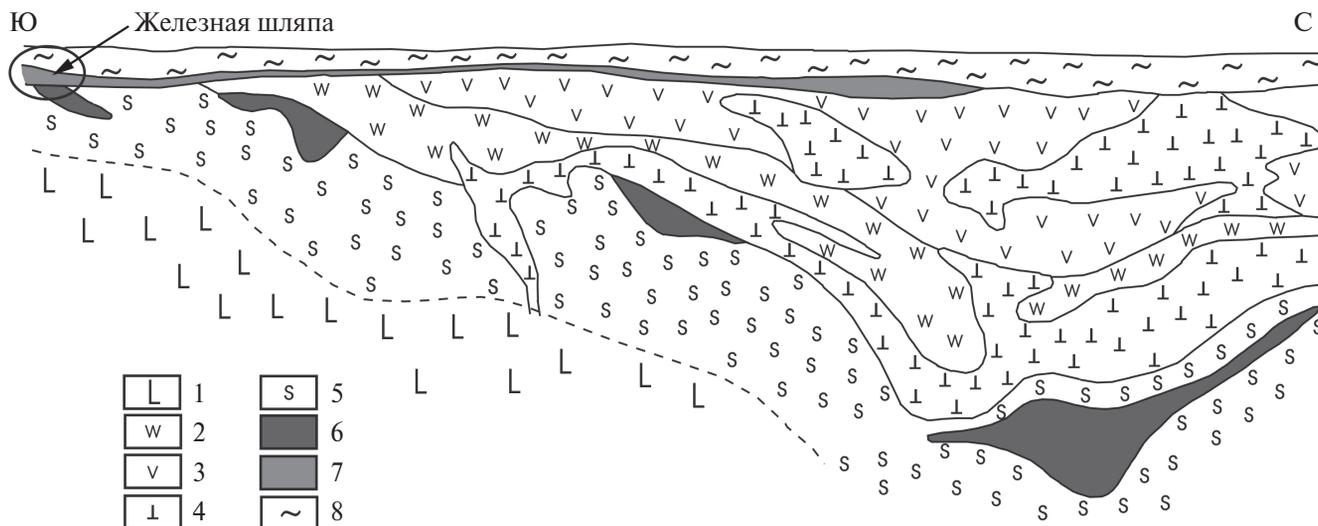


Рис. 1. Положение Юбилейного месторождения в палеоокеанических структурах Южного Урала ([Зайков и др., 2001], с изменениями).

а – географическая позиция; б – геодинамическая схема: 1 – палеоостровные дуги, 2 – внутридуговой бассейн, 3 – фрагмент силурийского спредингового бассейна, 4 – задуговые бассейны, 5 – краевые аллохтоны, 6 – Восточно-Магнитогорский микроконтинент, 7 – скрытые поперечные разломы, 8 – колчеданные месторождения.



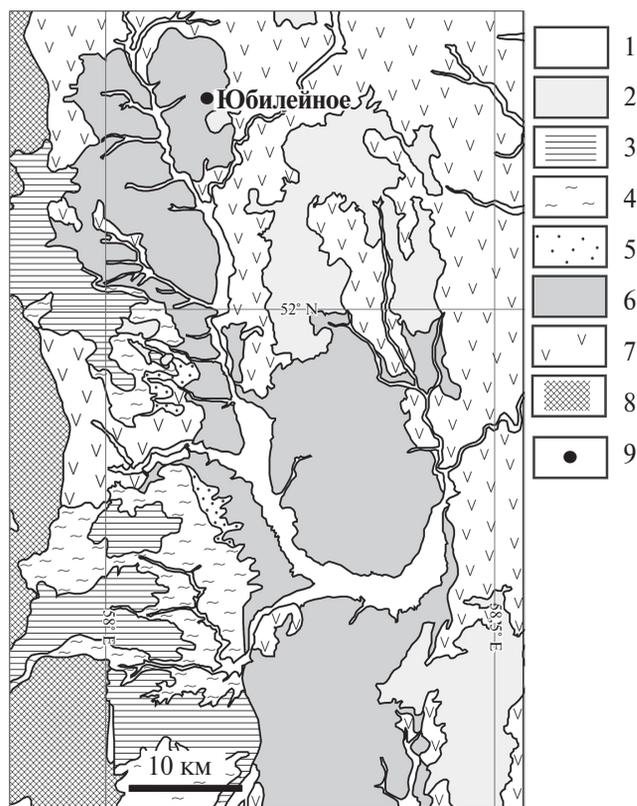
**Рис. 2.** Геологический разрез Юбилейного месторождения ([Медноколчеданные..., 1988], с упрощением). 1 – базальты, 2 – дациты, 3 – базальты и основные вулканогенно-обломочные породы, 4 – риолиты и дациты суб-вулканические, 5 – серицит-кварцевые изменения базальтов, 6 – рудные тела, 7 – триассовая кора выветривания, 8 – юрские и четвертичные осадки.

Вмещающие породы связаны с базальт-бонинитовым основанием нижнедевонской баймак-бурибаевской свиты [Spadea et al., 1998]. Основные рудные тела сопровождаются кварц-серицит-хлоритовыми изменениями базальтовых лав и их брекчий. Висячий бок представлен базальтовыми гиалокластитами, риолитами, дацитами и андезитобазальтами (рис. 2). В разрезе месторождения не известно ни известняков, ни сколько-нибудь существенных карбонатных изменений пород.

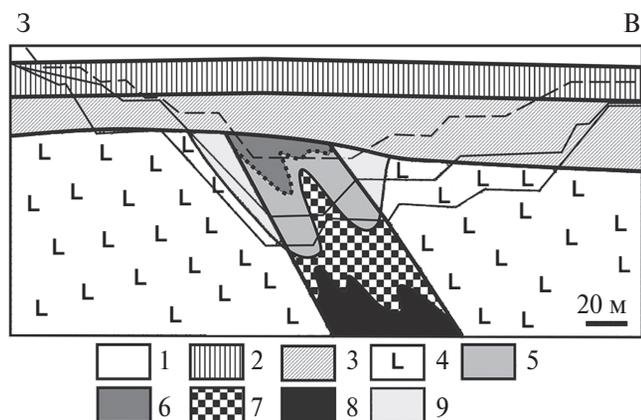
На месторождении выделяется 6 колчеданных рудных тел согласных с залеганием вмещающих пород. Сульфидные руды в основном массивные, только 10% руд являются вкрапленными.

Различаются пиритовый, халькопирит-пиритовый и сфалерит-халькопирит-пиритовый минеральный типы руд. Соответственно, пирит, халькопирит и сфалерит являются главными рудными минералами. К второстепенным относятся галенит и мельниковит-пирит; редкие – блеклые руды, борнит, гематит, марказит, пирротин, магнетит, арсенопирит, электрум, теллуриды золота и самородное золото [Целуйко, 2017].

Среднедевонские вулканы перекрываются мезо-кайнозойские прибрежными осадками (см. рис. 2), которые выполняют Таналык-Баймакскую эрозионно-тектоническую депрессию в палеозойском рельефе (рис. 3). Мощность осадков достигает 130 м в современном эрозионном срезе [Татарко, 1996].



**Рис. 3.** Северная часть Таналык-Баймакской депрессии и позиция Юбилейного месторождения (на основе [Геологическая карта..., 1958]). 1 – четвертичные отложения, 2 – неогеновые отложения, 3 – палеогеновые отложения, 4 – меловые морские отложения, 5 – меловые континентальные отложения, 6 – юрские отложения, 7 – палеозойские вулканогенные породы, 8 – протерозойские вулканические породы, 9 – Юбилейное месторождение.



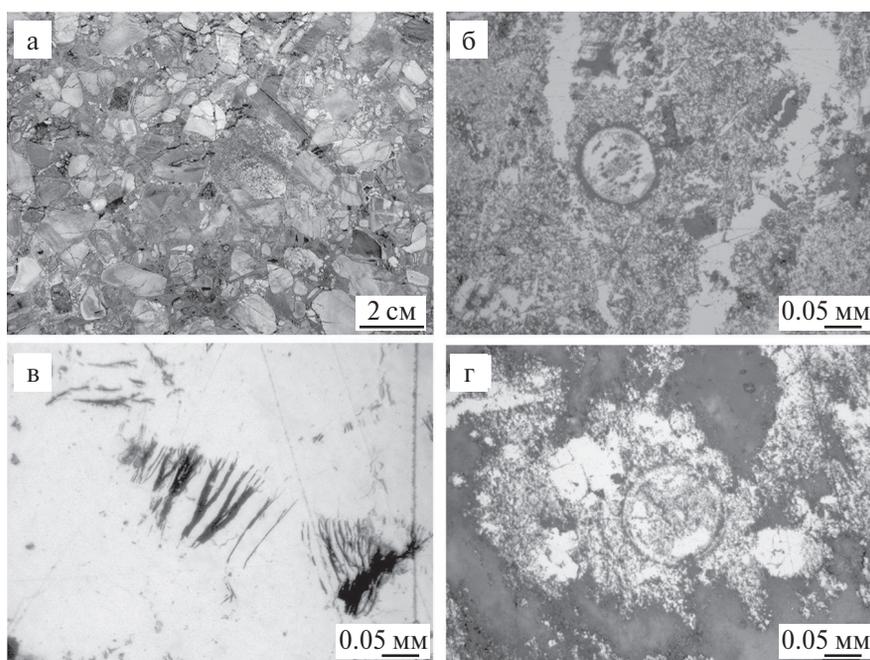
**Рис. 4.** Схематический разрез верхней части рудного тела 3 Юбилейного месторождения.  
 1 – неогеновые глины; 2 – палеогеновые конгломераты, пески, глины 3 – юрские конгломераты, пески, глины, лигнит; 4 – выветрелые боковые породы; 5 – железная шляпа; 6 – железная шляпа с сидеритом; 7 – подзона вторичного медного обогащения; 8 – сульфидные руды; 9 – базальты.

Коллювиальные и элювиальные продукты выветривания сульфидных руд и измененных пород условно датируются триасом. В верхней части эродированной железной шляпы найдены редкие остатки кораллов, замещенные сидеритом. Это свидетельствует о том, что образование осадочного бассейна происходило на месте выхода железной шляпы.

Триасовую кору выветривания перекрывают прибрежные среднеюрские осадки, состоящие из слабо литифицированных песчаников, алевролитов, конгломератов с глинистым, железисто-глинистым и железисто-кремнистым цементом (рис. 4). В нижней части юрских осадков встречаются прослои глин с углефицированными остатками растений. В углях отмечена тонкая рассеянная вкрапленность дисульфидов железа.

В основании юрских осадков присутствует горизонт базальных конгломератов (рис. 5). Обломки представлены серицитовыми и кварцевыми метасоматитами, вулканитами, сульфидными и окисленными рудами. Размер обломков достигает 2–3 см, окатанность умеренная до слабой. Цемент представлен пелитовым материалом, содержит остатки радиолярий, водорослей (см. рис. 5). Цемент и обломки часто сульфидизированы, здесь были найдены обогащенный мышьяком (до 1.5 масс. %) пирит, марказит, пирротин. Сульфиды замещают обломочный материал и органические остатки, а также формируют фрамбоидальные агрегаты. В тяжелом концентрате, полученном из этих пород, выявлены хромит, пироксен, циркон, ильменорутит, сидерит, турмалин, самородное золото (Au 93 масс. %, Ag 7 масс. %).

Завершают разрез палеоген-неогеновые осадки, состоящие из песков, конгломератов и глин.



**Рис. 5.** Базальные конгломераты.  
 а – текстура; б, г – сульфидизированные радиолярии в цементе; в – реликты водорослей (?) в сульфидном цементе. Отраженный свет.

Цемент осадков отчасти лимонитизирован. Также они вмещают железистые корки и конкреции.

### СТРУКТУРА И МИНЕРАЛОГИЯ ОКИСЛЕННОЙ ЗОНЫ

Зона окисления сульфидных руд была сформирована над 3 и частично над 2 рудными телами. Строение зоны окисления Юбилейного месторождения в общем типично для южно-уральских колчеданных месторождений [Новоселов и др., 2005]. Она может быть подразделена на несколько подзон (сверху вниз):

- бурые железняки (мощность 0–32 м);
- подзона выщелачивания, представленная барит-кварц-пиритовыми, кварц-пиритовыми сыпучками с примесью каолинита (0–2 м);
- подзона вторичного медно-сульфидного обогащения (мощность от 5–10 до 30 м);
- кварц-серицитовые метасоматиты, преобразованные в кварц-каолиновые породы (мощность 0–10 м).

Бурые железняки представлены массивными и охристыми разновидностями. Эта подзона имеет резкую границу с нижележащей подзоной выщелачивания, где бурый, коричневатый цвет бурых железняков меняется на серый цвет сыпучек. Часто бурые железняки наследуют текстурные черты сульфидных руд. Породообразующими минералами бурых железняков являются гетит, сидерит и кварц; в охристых разновидностях присутствует также каолинит. Среди редких гипергенных минералов установлены золото, серебро, медь, клаусталит, куприт, маггемит, малахит и азурит. При электронномикроскопическом изучении бурых железняков были выявлены также гипергенные селенистый халькопирит, сфалерит, пирит, борнитоподобный сульфид меди и железа, латунь, теллуриды золота [Блинов и др., 2016]. Содержания золота здесь значительно колеблется от первых до 29 г/т.

Подзона выщелачивания состоит из реликтовых зерен пирита и кварца с варьирующим количеством барита и глинистых минералов. Содержания

золота варьируют от 0.4 до 55 г/т. Граница между подзонами выщелачивания и вторичного медного обогащения постепенная.

Подзона вторичного медного обогащения состоит из реликтовых сульфидов, кварца, барита, а также новообразованных ковеллина и халькозина. Редко здесь встречаются науманнит и титманнит, размер которых не превышает первых мкм. Для гипергенных сульфидов меди характерна примесь селена до 8.8 масс. % [Блинов и др., 2016]. Содержания золота здесь варьируют от 0.п до п г/т, что отвечает содержаниям в первичных рудах.

### СИДЕРИТ ИЗ ЖЕЛЕЗНОЙ ШЛЯПЫ ЮБИЛЕЙНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Широкое распространение сидерита в верхней части железной шляпы Юбилейного месторождения является уникальной для уральских колчеданных объектов чертой зоны окисления. Сидеритизация охватывает бурые железняки, частично – выветрелые кварц-серицитовые метасоматиты и почти не проявлена в перекрывающих осадках. Иногда прожилковидные агрегаты сидерита локализованы непосредственно среди окисленных сульфидных руд.

Строение сидеритовых агрегатов исключительно разнообразное. Сидерит образует массивные, сталактитовые, колломорфные агрегаты, прожилки и друзы в полостях бурых железняков. Взаимоотношения гетита и сидерита неоднозначные. Часто можно видеть замещение гетитом сидерита. Но также наблюдались включения реликтов гетита в грубозернистом сидерите (рис. 6). В поляризованном свете можно видеть перекристаллизацию сидерита, захватывающего реликты гетита (см. рис. 6в, г).

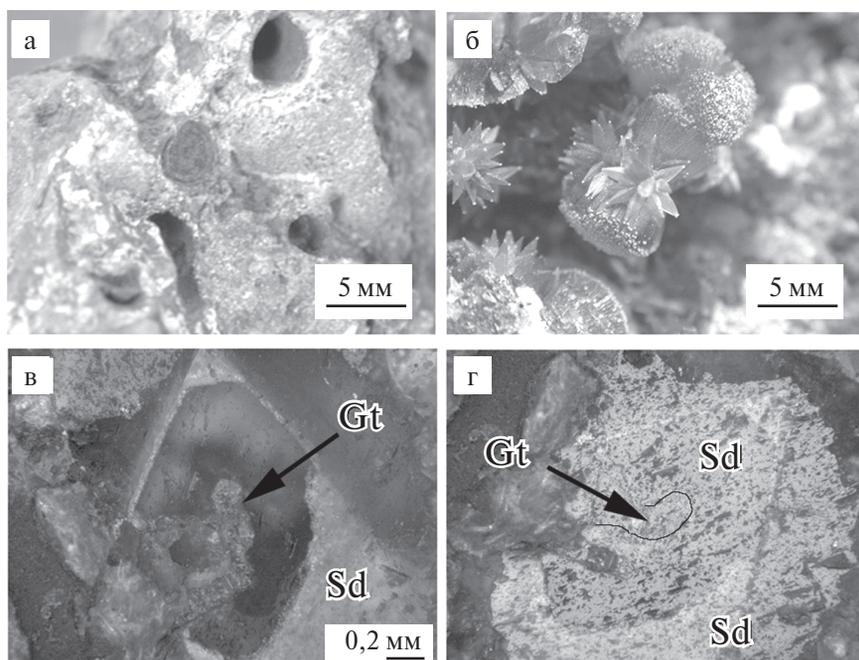
Состав минерала варьирует от  $Fe_{0.97}Ca_{0.02}Mg_{0.01}(CO_3)_{1.00}$  до  $Fe_{0.93}Ca_{0.05}Mg_{0.01}(CO_3)_{1.00}$  (табл. 1). Содержания примесей составляют (масс. %): Mn 0.34–0.35, Zn 0.024–0.027, Co 0.0042–0.0018.

Изучение изотопного состава углерода и кислорода сидерита было проведено для сидерита из

**Таблица 1.** Химический состав сидерита (масс. %)

Морфологический тип	Fe	Zn	Mg	Ca	Mn	Co	Формула
Кристаллический	47.51	0.024	0.290	0.580	0.35	0.0042	$(Fe_{0.97}Mg_{0.01}Ca_{0.01}Mn_{0.01})(CO_3)$
Ботроидальный	46.12	0.027	0.370	1.910	0.34	0.0018	$(Fe_{0.96}Mg_{0.002}Ca_{0.01}Mn_{0.01})(CO_3)$

Примечание. Формула рассчитана на сумму катионов в позиции R<sup>2+</sup>.



**Рис. 6.** Форма сидерита.

а – замещение сидеритом кальцита из кораллов; б – кристаллические агрегаты из полостей в бурых железняках; в – фантомный кристалл сидерита с гетитовыми включениями внутри сидеритового матрикса; г – та же область, николи частично скрещены. Проходящий свет.

железной шляпы. Также был проанализирован изотопный состав углерода из углефицированных растительных останков в юрских отложениях (табл. 2). Полученные данные демонстрируют отличие изотопного состава углерода сидерита от состава углерода нормальных морских карбонатов [Кулешов, 2001]. В то же время, обращает на себя внимание его близость с углями.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Мезозойская геологическая история Южного Урала*

Специфической геологической чертой зоны окисления Юбилейного месторождения является то, что она погребена под мезозойскими осадками.

Герцинский орогенез на Урале завершился в конце перми – начале триаса. Гипергенные процессы происходили в различных тектонических и климатических обстановках [Сигов, 1957; Рыцев и др., 2009].

В раннем триасе при продолжающихся активных орогенных движениях преобладающим процессом выветривания была физическая дезинтеграция пород. Климат в это время не мог быть холоднее, чем современный субтропический или тропический и характеризовался чередованием влажных и сухих сезонов.

В среднем триасе формировалась латеритная кора выветривания [Тужикова, 1981]. Климат был более жарким и влажным, чем в раннем триасе. В поздне триасовое время на Южном Ура-

**Таблица 2.** Изотопный состав углерода в сидерите из железной шляпы и углей из мезозойских осадков

№	Количество анализов	Описание	$\delta^{13}\text{C}$ , ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$
1	4	Уголь с фиброзным строением	-24.229		
2	3	Уголь с массивным строением	-23.468		
3	4	Алевролиты с частицами углефицированных останков	-26.164		
4	4	Сидерит	-22.04		
5	3	Сидерит	-19.6	24.6	-4.78

ле началось образование угленосных осадков. В южной части региона, на территории Таналык-Баймакской и Орской депрессий, накапливались бокситоносные отложения. Как правило, эти осадки имеют преимущественно каолинитовый состав, обогащены сидеритом, содержат пирит и остатки растений. В нижней части разреза поздне триасовых пород распространены линзы оолитовых железняков, перемежающиеся с бокситами.

В позднем триасе–лэйасе на Урале изменился тип выветривания. В это время формировалась каолиновая кора выветривания. Климат был жарким и влажным.

Таким образом, формирование субаэральной зоны окисления Юбилейного месторождения началось в условиях латеритного выветривания. Месторождение локализовано в Таналык-Баймакской депрессии, где в юрское время существовал осадочный бассейн с обстановками, благоприятными для формирования углей. Субаэральная зона окисления колчеданной залежи была преобразована в глеевой обстановке мелководного бассейна, что нашло отражение в минералогических и геохимических чертах железной шляпы, таких как:

- исключительно широкое распространение сидерита;
- присутствие некоторых нетипичных для зоны окисления минералов;
- близость изотопного состава углерода сидерита и угля.

#### Образование сидерита

П. Мозли [Mozley, 1989] обратил внимание на различие в составе диагенетического сидерита из морских и пресноводных обстановок. Если пресноводный сидерит относительно чистый, то в морском сидерите обычны примеси Mg (до 41 мол. %) и Ca (до 15 мол. %). Основываясь на этих наблюдениях, можно предположить, что сидерит Юбилейного месторождения формировался в пресноводном бассейне. Этому, однако, противоречат данные изотопии кислорода. Значение  $\delta^{18}\text{O}$  сидерита отвечает условиям нормального морского бассейна или лагуны [Тимофеева и др., 1976] (рис. 7).

Углерод сидерита из железной шляпы Юбилейного месторождения демонстрирует значение  $\delta^{13}\text{C}$ , сильно отличающееся от состава углерода абиотических морских и озерных карбонатов (см. рис. 7). Считается, что образование диагенетического сидерита с легким изотопным

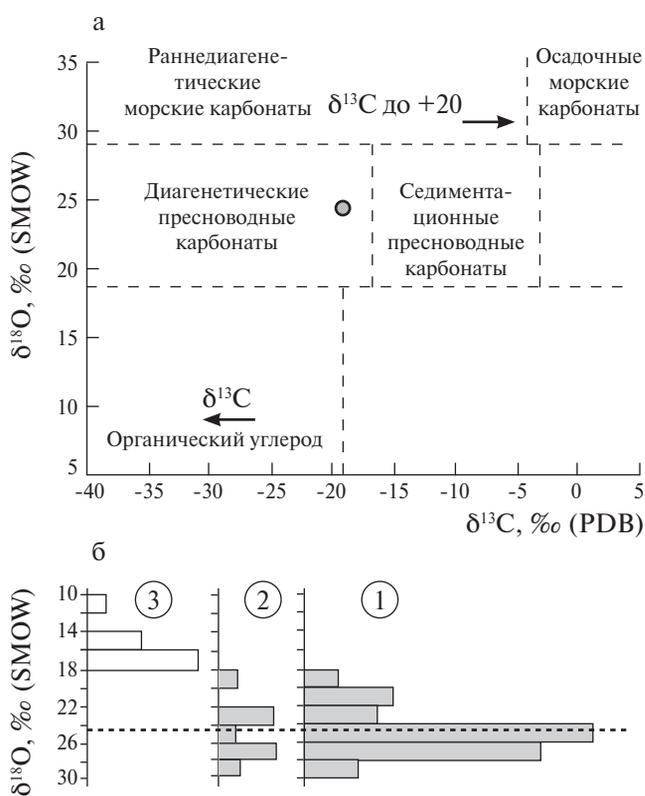


Рис. 7. Изотопные характеристики морских и пресноводных карбонатов.

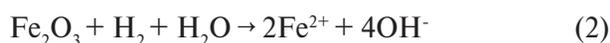
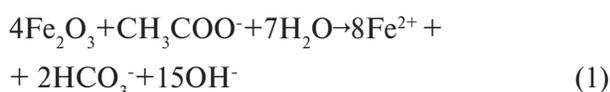
а — диаграмма  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  для карбонатов различного генезиса с положением сидерита из железной шляпы Юбилейного месторождения [Кулешов, 2001]; б —  $\delta^{18}\text{O}$  диаграмма для осадочных и диагенетических сидеритов [Тимофеева и др., 1976]: 1 — морские, 2 — солоноватоводные, лагунно-заливные, 3 — пресноводные, озерно-болотные, дельтовые. Пунктирной линией показан изотопный состав сидерита из железной шляпы Юбилейного месторождения.

составом углерода обусловлено ферментацией органического вещества [Irwin et al., 1977; Talbot, 1990; Кулешов, 2001].

Наиболее очевидным источником углерода для образования сидерита в железной шляпе являются перекрывающие угленосные мезозойские осадки, так как известняки в составе боковых пород сульфидной залежи не известны. Уголь формируется в обстановке речных и прибрежных болот: при гниении растений в анаэробных условиях болотных вод происходит их ферментация с образованием торфа, одним из продуктов которой является углекислый газ. В дальнейшем торф углефицируется. Изотопный состав углерода ископаемых углей сходен с таковым современных растений, т.е. фракционирование изотопов углерода при углефикации растений не происходит [Фор, 1989]. Значение  $\delta^{13}\text{C}$  углей составляет примерно -25‰ PDB, что

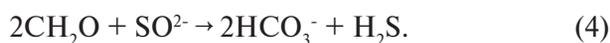
очень близко к значениям, полученным для сидерита из бурых железняков. Небольшое обогащение сидерита изотопом  $^{12}\text{C}$  по сравнению с углями может быть связано с примесью углекислоты из боковых пород или метеорных вод.

Таким образом, предполагается, что образование сидерита связано с процессами углефикации растительных остатков в мезозойских породах. Возможный механизм этого процесса был предложен для среднеюрских осадков [Ветошкина, 2003]. Согласно этой работе, образование сидерита связано с микробильной редукцией  $\text{Fe}^{3+}$ , которая сопровождается окислением продуктов ферментации в соответствии с реакциями:



Реалистичность такого механизма была подтверждена экспериментальными исследованиями. Синтез сидерита из аморфного окси-гидроксида железа был осуществлен в анаэробных условиях при 18–40°C, pH 6.8–7 с использованием культуры *Geobacter metallireducens* [Mortimer, Coleman, 1997]. Биогенный сидерит также был получен в нейтральных и слабощелочных условиях с использованием различных термофильных (>45°C) и мезофильных (10–35°C) бактерий, окси-гидроксида железа в качестве источника железа и глюкозы — углерода [Zhang et al., 2001].

Бактериальное окисление органического вещества в присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$  может приводить к восстановлению серы согласно реакции (4) [Irwin et al., 1977]. Эта реакция объясняет сосуществование сидерита и вторичных сульфидов.



Изотопный состав кислорода в карбонатах часто используется для оценки температур их образования [Фор, 1986]. Для расчета необходимо знать значения  $\delta^{18}\text{O}$  как в карбонате, так и флюиде. Мы не можем с уверенностью сказать, каков был изотопный состав кислорода вод бассейна в районе Юбилейного месторождения в верхнем триасе — нижней юре, однако можем предположить, что это значение соответствовало океанической воде. Ранее предполагалось, что  $\delta^{18}\text{O}$  морской воды не изменялось в ходе геологической истории, но при изучении  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатов фосфоритов были получены данные о постепенном утяжелении кислорода океана в геологическом времени и в нижней юре среднее значение  $\delta^{18}\text{O}$  составляло -2.5‰ [Jaffrés et al., 2007]. Мы рассчитали температуру формирования сидерита, используя 4 эмпирических формулы полученных для сидерита, синтезированного в абиотических условиях и в присутствии биоты [Carothers et al., 1997; Mortimer, Coleman, 1997; Zhang et al., 2001] и 2 начальных значения  $\delta^{18}\text{O}$  воды (табл. 3).

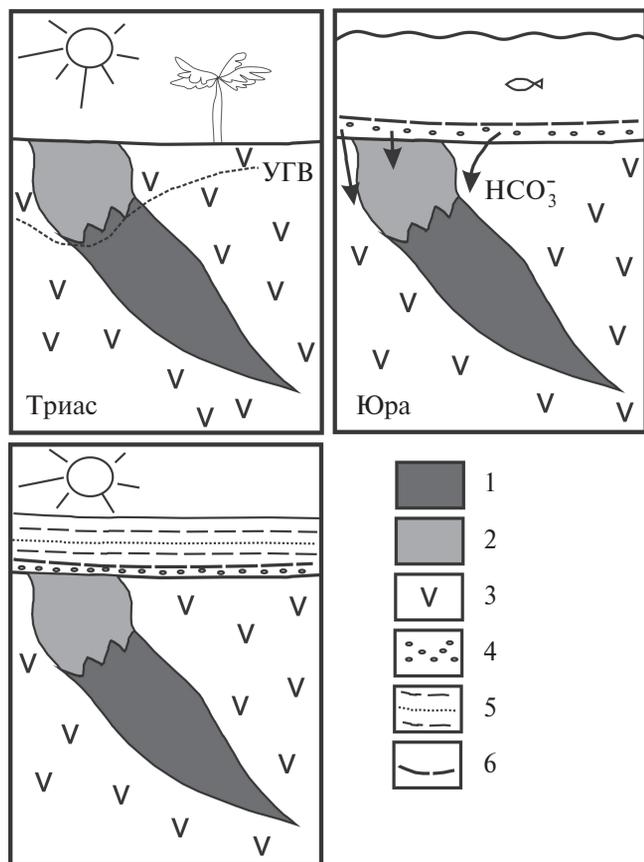
Наиболее реалистичными кажутся температуры, полученные по уравнению Мортимера и Коулмана [Mortimer, Coleman, 1997]. Необходимо добавить, что Жанг с соавторами [Zhang et al., 2001] получили хорошее соответствие эмпирических и расчетных по изотопному составу кислорода температур в области 45–75°C, в то время как для более низких температур разброс значений  $\delta^{18}\text{O}$  относительно эмпирической кривой был более значительным.

Следует также учесть, что повышенная температура образования сидерита может быть связана с экзотермическим эффектом окисления пирита и ферментации растений. При этом перекрывающие глинистые осадки играли роль теплового экрана.

Обобщая сказанное можно предложить модель образования зоны окисления Юбилейно-

**Таблица 3.** Температура формирования сидерита рассчитанная, используя эмпирические геотермометры

Ссылка	Равенство	Т, °C	
		$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{‰ SMOW}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -2.5 \text{‰ SMOW}$
Carothers et al., 1988	$1000\ln\alpha = 3.13 \cdot 10^6 T^{-2} - 3.50$	62	48
Mortimer, Coleman, 1997: чистый сидерит сидерит, обогащенный Ca и Mg	$1000\ln\alpha = 2.38 \cdot 10^6 T^{-2} - 0.7$	36	21
	$1000\ln\alpha = 3.53 \cdot 10^6 T^{-2} - 12.4$	37	27
Zhang et al., 2001	$1000\ln\alpha = 2.56 \cdot 10^6 T^{-2} + 1.69$	63	46



**Рис. 8.** Модель формирования зоны окисления Юбилейного месторождения. УГВ – уровень грунтовых вод. 1 – колчеданные руды, 2 – железная шляпа, 3 – боковые породы, 4 – конгломераты, 5 – пески, аргиллиты, алевролиты, 6 – угленосный слой.

го месторождения (рис. 8). Первоначально ее формирование происходило в условиях латеритного выветривания в триасе. Вероятно, уже в это время зона окисления приобрела зрелый облик с хорошо проявленной зональностью, а также сформировалась суффозионная просадка. Развитие юрского осадочного бассейна в Таналык-Баймакской депрессии на участке месторождения началось с накопления базальных конгломератов, которые содержат обломки местных пород без признаков существенного переноса. Впоследствии накопление осадков происходило в условиях мелководного бассейна с обильной растительностью. Он характеризовался условиями, благоприятными для углефикации растительных останков. Продукты ферментации послужили источником углерода для сидеритизации бурых железняков.

Сложная геологическая история зоны окисления Юбилейного месторождения отражена в присутствии в железной шляпе редких для

этой обстановки гипергенных сульфидов, таких как халькопирит и сфалерит, текстурно-структурные черты которых не оставляют сомнений в гипергенной природе этих минералов [Блинов, 2015].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, процессы, связанные с накоплением угля в юрском осадочном бассейне оказали влияние на преобразование зоны окисления Юбилейного месторождения. Источником железа для формирования сидерита послужили как сульфиды, так и лимонит бурых железняков, сформированных в триасе. Источник углерода – органические остатки юрских осадков, перекрывающих триасовую зону гипергенеза. Осаждение сидерита происходило на геохимическом барьере между кислыми поровыми водами подзоны выщелачивания и восстановительными и более нейтральными морскими осадками.

Сходные процессы возможны на других палеозойских сульфидных месторождениях на восточном склоне Урала, перекрытых мезо-кайнозойскими отложениями. Тип взаимодействия будет определяться типом бассейна (рН, минерализация, биологическая активность и пр.), интенсивностью эрозии и стадией окисления сульфидной залежи.

Мы признательны руководству Башкирской золотодобывающей компании, Учалинского ГОКа и Хайбуллинской горной компании за помощь в проведении полевых работ.

Лабораторные работы выполнены в рамках госбюджетной темы Института минералогии УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белогуб Е.В.* Гипергенез сульфидных месторождений Южного Урала / Автореф. дисс. ... доктора геол.-мин. наук. СПб.: СПбГУ, 2009. 40 с.
- Блинов И.А.* Самородные металлы, селениды, галогениды и ассоциирующие минералы из бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений (Южный Урал) // Литосфера. 2015. № 1. С. 65–74.
- Блинов И.А., Белогуб Е.В., Новоселов К.А.* Гипергенные самородные металлы, интерметаллиды, сульфиды и селениды в бурых железняках Юбилейного медно-колчеданного месторождения, Южный Урал // Металлогения древних и современных океанов – 2016. Мисс: Институт минералогии УрО РАН, 2016. С. 106–109.
- Ветошкина О.С.* Сидерит в среднеюрских отложениях бассейна реки Лузы // Углерод: минералогия, геохи-

- мия и космохимия. Сыктывкар: Институт геологии, 2003. С. 191–193.
- Геологическая карта России, масштаб 1:200000 (лист N-40-XXXV). СПб.: ВСЕГЕИ, 1958.
- Герман-Русакова Л.Д.* Миграция элементов в зоне окисления Блявинского медноколчеданного месторождения на Южном Урале. Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 128 с.
- Зайков В.В., Масленников В.В., Зайкова Е.В., Херрингтон Р.* Рудно-формационный и рудно-фациальный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана. Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 2001. 315 с.
- Контарь Е.С.* Геолого-промышленные типы месторождений меди, цинка, свинца на Урале (геологические условия размещения, история формирования, перспективы). Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2013. 199 с.
- Кулешов В.Н.* Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // Литология и полез. ископаемые. 2009. № 5. С. 491–508.
- Медноколчеданные месторождения Урала: Геологическое строение. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 242 с.
- Новоселов К.А., Белогуб Е.В., Садыков С.А.* Золотоносная зона гипергенеза Юбилейного месторождения (Ю. Урал) // Металлогения древних и современных океанов – 2005. Миасс: Институт минералогии, 2005. С. 198–202.
- Рыцев А.М., Фаткуллин Р.А., Абдрахманов Р.Ф.* Мезокайнозойские коры выветривания Южного Урала // Геологический сборник. 2009. № 8. С. 154–159.
- Самама Ж.-К.* Выветривание и рудные поля. М.: Мир, 1989. 448 с.
- Сигов А.П.* Коры выветривания Урала // Разведка и охрана недр. 1958. № 7. С. 11–19.
- Татарко Н.И.* Залежи бурых железняков Юбилейного месторождения. Отчет о предварительной разведке с подсчетом запасов на 01.12.1996. Сибай, 1996.
- Тимофеева З.В., Кузнецова Л.Д., Донцова Е.И.* Изотопы кислорода и процессы сидеритообразования // Геохимия. 1976. № 10. С. 1462–1475.
- Тужикова В.И.* К палеогеографии Урала в триасовый период // Геологическая история Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 85–103.
- Фор Г.* Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.
- Целуйко А.* Минералы золота и серебра в рудных фациях Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов–2017. Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 2017. С. 74–78.
- Читаева Н.А.* Эпигенетические изменения рыхлых отложений, перекрывающих колчеданные залежи, и их поисковое значение // Известия АН СССР. Серия геол. 1970. № 3. С. 91–103.
- Belogub E.V., Novoselov K.A., Yakovleva V.A., Spiro B.* Super-gene sulfides and related minerals in the supergene profiles of VHMS deposits from the South Urals // Ore geology reviews. 2008. V. 33. № 3–4. P. 239–254.
- Carothers W.W., Adami L.H., Rosenbaner R.J.* Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO<sub>2</sub>-Siderite // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2009. V. 52. P. 2445–2450.
- Emmons W.H.* The enrichment of ore deposits // Bull. U.S. Geol. Survey. V. 625. Washington: Government printing office, 1917. 530 p.
- Irvin H., Curtis C.D., Coleman M.* Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments // Nature. 1977. V. 269. № 2. P. 209–213.
- Jaffrés J.B., Shields G.A., Wallmann K.* The oxygen isotope evolution of seawater: a critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years // Earth-Science Reviews. 2007. V. 83. P. 83–122.
- Mortimer M., Coleman M.* Microbial influence on the oxygen isotopic composition of diagenetic siderite // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1977. V. 61. № 8. P. 1705–1711.
- Mozley P.S.* Relation between depositional environment and the elemental composition of early diagenetic siderite // Geology. 1989. V. 17. № 8. P. 704–706.
- Prokin V.A., Buslaev F.P.* Massive copper-zinc sulfide deposits in the Urals // Ore Geology Reviews. 1999. V. 14. P. 1–69.
- Scott K.M.* Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia // American Mineralogist. 1987. Vol. 72. P. 178–187.
- Spadea P., Kabanova L.Y., Scarrow J.H.* Petrology, geochemistry and geodynamic significance of mid-devonian boninitic rocks from the Baymak-Buribay area (Magnitogorsk zone, Southern Urals) // Ofioliti. 1998. V. 23. № 1. P. 17–36.
- Talbot M.R.* A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates // Chemical Geology. 1990. V. 80. № 4. P. 261–279.
- Tornos F., Velasco F., Slack J. et al.* The high-grade Las Cruces copper deposit, Spain: a product of secondary enrichment in an evolving basin // Mineralium Deposita. 2017. V. 52. № 1. P. 1–34.
- Zhang C., Horita J., Cole D. et al.* Temperature-dependent oxygen and carbon isotope fractionations of biogenic siderite // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. № 14. P. 2257–2271.

## Gossan of the Yubileynoe massive sulfide deposit (South Urals): Evidence for formation on the seafloor

K. A. Novoselov<sup>1,\*</sup>, E. V. Belogub<sup>1</sup>, S. A. Sadykov<sup>1</sup>, and I. V. Vikentyev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Mineralogy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,  
Ilmen Natural Reserve, Miass, 456317 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Geology of Mineral Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Staromonetnyi per. 35, Moscow, 119017 Russia*

\*E-mail: const31@yandex.ru

Received July 19, 2017

**Abstract** — Oxidation zone of the Yubileynoe massive sulfide deposit, South Urals, is buried beneath Jurassic sediments containing coalified plant remains. Mineralogy of gossan of this deposit is marked by the abundance of siderite. The carbon isotope composition ( $\delta^{13}\text{C}$ ) in siderite varies from -20.0 to -23.4‰ PDB, which is close to  $\delta^{13}\text{C}$  variation in coals from the overlying sediments (-23.5 to -26.2‰ PDB). The formation of siderite is likely related to interaction between solutions of the Triassic oxidation zone and fermentation products of the organic matter.

**Key words:** Urals, Yubileynoe, oxidation zone, siderite, carbon isotopy

**DOI:** 10.31857/S0024-497X2019190-100