

**ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ СУЛЬФИДНЫХ КОНКРЕЦИЙ
ИЗ МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ
МИХАЙЛОВСКОГО И БЕЛОУСОВСКОГО
ДРЕВНИХ РУДНИКОВ (ОРЕНБУРГСКОЕ ПРИУРАЛЬЕ)**

И.А. Блинов

*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Институт минералогии, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия;
blinov@mineralogy.ru*

**CHEMICAL AND MINERAL COMPOSITION OF SULFIDE NODULES
FROM THE MIKHAYLOVSKY AND BELOUSOVSKY ANCIENT MINES,
ORENBURG CIS-URALS**

I.A. Blinov

*South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS,
Institute of Mineralogy, Miass, Chelyabinsk oblast, 456317 Russia;
blinov@mineralogy.ru*

Аннотация. В сероцветных мергелистых алевролитах, залегающих в толще пермских медистых песчаников Оренбургского Приуралья, встречаются медно-сульфидные и реже железо-сульфидные конкреции размером до 2–5 см. Медно-сульфидные конкреции характеризуются высокими содержаниями Cu (более 20 %) и низким содержанием других примесей (Fe не более 1.2 %, As, Ag, V и Pb не более 130 г/т) и сложены сульфидами Cu (минералами группы халькозина и ковеллином) с незначительным количеством барита и моттрамита. Сульфиды Cu преобразуются в малахит, реже – хризоколлу и брошантит. При разложении сульфидов Cu, содержащих примесь Ag, оно высвобождается с образованием сульфида. Железо-сульфидные конкреции сложены пиритом. В зоне окисления Белоусовского рудника пирит преобразуется в железистый опал, а с гидроксидами Fe ассоциируют единичные зерна плюмбогуммита.

Ключевые слова: медистые песчаники Приуралья, сульфидные конкреции, Белоусовский и Михайловский рудник, металлургия бронзового века.

Abstract. Cu-sulfide and rare Fe-sulfide nodules up to 2–5 cm in size are found in gray marl siltstones, which occur in a sequence of Permian sandstones of Orenburg Cis-Urals. The Cu-sulfide nodules are characterized by high Cu content (>20 %) and low contents of trace elements (Fe <1.2 %, As, Ag, V, and Pb <130 ppm). They are composed of Cu sulfides (minerals of the chalcocite group and covellite) with minor barite and mottramite. The Cu sulfides are transformed to malachite and, to a lesser degree, to chrysocolla and brochantite. The decomposition of Ag-bearing Cu sulfides leads to the formation of a Ag sulfide. The Fe-sulfide nodules of the Belousovsky mine are composed of pyrite. In the oxidation zone, pyrite is replaced by ferrous opal; single grains of plumbogummite are associated with Fe hydroxides.

Keywords: Cu-bearing sandstones, sulfide nodules, Belousovsky mine, Mikhaylovsky mine, Bronze Age metallurgy.

Введение

Медистые песчаники включают не только собственно песчаники с медными минералами в качестве цемента, но и другие осадочные породы, в частности, мергели и алевролиты (Лурье, 1988). Известно, что в пермских сероцветных мергелях и алевролитах Приуралья встречаются конкреции сульфидов Cu (Малютин, 1946; Лурье, 1988). Медно-сульфидные конкреции Приуралья упоминались в разведочных отчетах первой половины XX в., однако их исследования в то время проведены не были (Малютин, 1946). Несмотря на то, что с одного квадратного метра рудного пласта можно собрать 6–8 кг конкреций с содержанием меди 35–40 % (Лурье, 1988), этот тип руд не представлял интереса из-за малых запасов, однако в эпоху бронзового века эти руды добывали с целью извлечения Cu (Богданов и др., 2018). Вопрос исследования минерального состава конкреционных руд является актуальным как для понимания рудообразующих процессов, так и для определения минерально-сырьевой базы древних сообществ.

Двумя наиболее типичными рудниками Оренбургского Приуралья бронзового века являются Михайловский и Белоусовский (Богданов и др., 2018). Оба рудника находятся на территории Сакмарского района Оренбургской области на расстоянии около 10 км друг от друга (рис. 1). Михайловский рудник находится в 2.6 км к западу от с. Михайловка, а Белоусовский рудник – в 2.2 км к северо-западу от с. Белоусовка. Рудники пройдены в отложениях внутриконтинентальных равнин татарского яруса (рис. 1) и принадлежат Каргалинскому рудному узлу. Территория расположения Михайловского и Белоусовского рудников не входила в площадь работ Каргалинской геологоразведочной партии в 1929–1932 гг. Геологоразведочные работы с применением механического бурения и проходкой шурфов проводились в карьерах в пяти километрах к северу и востоку от Михайловского рудника в XVIII–XIX веках (Малютин и др., 1938; Малютин, 1946).

В настоящее время Михайловский и Белоусовский рудники представляют оплывшие ямы глубиной до 1.0–1.5 метра с прилегающими отвалами перекрывающих четвертичных бурых глин и пермских сероцветных мергелей, содержащих многочисленные медно-сульфидные конкреции и окаменелые деревья, которые представлены хвойными породами (Гоманьков, 2010). На примере пермских

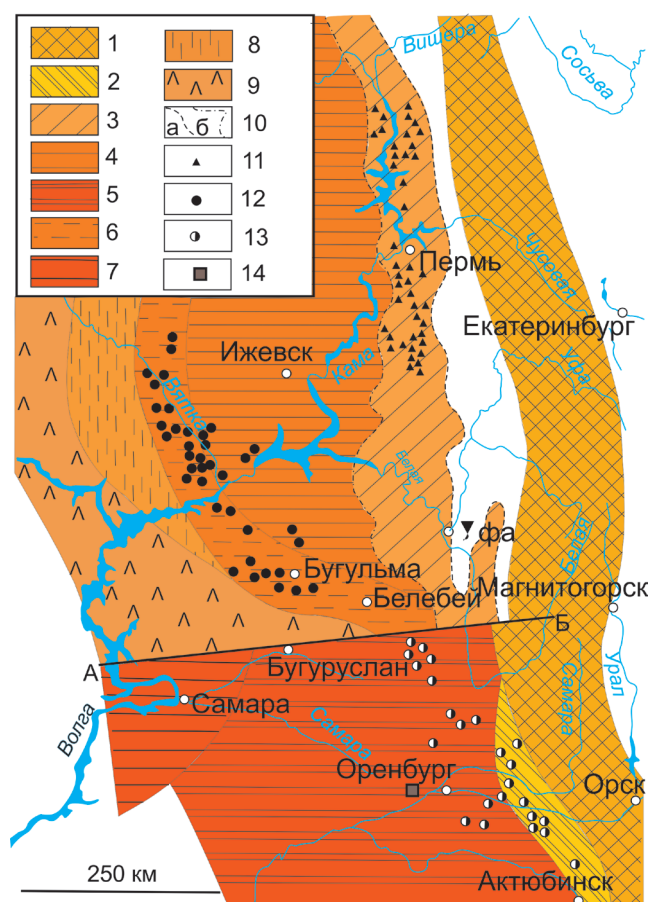


Рис. 1. Местоположение Михайловского и Белоусовского рудников на обзорной карте меденосности верхнепермских отложений Западного Предуралья (Лурье, 1988). Покров татарских отложений к северу от линии АБ снят.

1 – область сноса; 2 – отложения зоны горных подножий; 3–5 – отложения внутриконтинентальных равнин (3 – уфимские, 4 – верхнеказанские, 5 – татарские); 6, 7 – отложения прибрежных равнин (6 – верхнеказанские, 7 – татарские); 8 – отложения мелкого моря; 9 – отложения лагун с повышенной соленостью; 10 – границы современного распространения уфимских (а) и казанских (б) отложений; 11–13 – рудопроявления меди в отложениях уфимского (11) и татарского (13) ярусов и казанского подъяруса (12); 14 – местоположение Михайловского и Белоусовского рудников.

Fig. 1. Location of the Mikhailovsky and Belousovsky mines on a map of the Upper Permian Cu-bearing sedimentary rocks of the West Cis-Urals after (Lurie, 1988). The cover of the Tatar sedimentary rocks is deleted to the north of the AB profile.

1 – run-off area; 2 – sediments of the piedmont zone; 3–5 – sediments of intracontinental plains (3 – Ufa, 4 – Upper Kazan, 5 – Tatar); 6, 7 – sediments of coastal plains (6 – Upper Kazan, 7 – Tatar); 8 – sediments of shallow sea; 9 – sediments of high saline lagoons; 10 – present-day boundaries of the Ufa (a) and Kazan (b) sedimentary rocks; 11–13 – Cu occurrences in sedimentary rocks of the Ufa (11) and Tatar (13) stages and Kazan Substage (12); 14 – location of the Mikhailovsky and Belousovsky mines.

отложений медных песчаников Вятско-Камского региона Р.Р. Хасановым и др. (2009) показано, что в сингенезе и раннем диагенезе происходило массовое образование нестехиометрических фаз сульфидов меди ряда халькозин-дигенит, которые формировались непосредственно в растительных клетках. Затем в результате контакта сульфидных фаз с подземными водами вокруг скопления частиц сульфидов Cu возникали зоны, сложенные более устойчивым к новым условиям ковеллином. При этом основная масса сульфидов Cu оставалась в неизменном состоянии. Только оказавшись на поверхности, они преобразовывались в карбонаты (малахит, азурит) или оксиды (куприт, тенорит). Принадлежность рудников к эпохе бронзового века определена по находкам соответствующей керамики (Богданов и др., 2017).

Методика исследований

Для исследования химического и минерального состава сульфидных конкреций С.В. Богдановым были переданы образцы округлой и продолговатой формы, иногда с небольшими выростами. Размер конкреций 2–5 см. С поверхности они покрыты «медной зеленью». На каждом руднике отобраны три или четыре образца, максимально отличающиеся по внешнему виду и морфологии. Все исследования проведены в Центре коллективного пользования при Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс).

Из Белоусовского рудника отобрано около 20 медно-сульфидных конкреций общим весом 300 г для химического анализа. Содержания Cu и Fe определены атомно-абсорбционным методом (прибор Perkin-Elmer-3100, пламя ацетилен – воз-

дух, аналитик М.Н. Маляренко). Содержания V, Zn, As, Sr, Ag, Ba и Pb проанализированы масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (прибор Agilent 7700X, аналитик К.А. Филиппова). Минеральный состав трех образцов мергелей определен с помощью рентгенофазового анализа (прибор ДРОН 2.0, аналитик П.В. Хворов) на дифрактометре Shimadzu XRD-6000, CuK α излучение с графитовым монохроматором. Рентгенограмма чисто отобранного микроколичества сульфида Cu (0.5 мг) получена с использованием подложки из бездифракционного кремния (аналитика и расшифровка Е.В. Белогуб).

Методом растровой электронной микроскопии исследовано четыре образца руды (табл. 1). Из образцов конкреций были изготовлены полированные препараты на основе эпоксидной смолы, которые были изучены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TescanVega 3 с энерго-дисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford Instruments X-act (ускоряющее напряжение 20 кВ, время набора спектра 120 с, аналитик И.А. Блинов).

Результаты исследований

По данным рентгенофазового анализа в составе сероцветного мергеля установлены кальцит, смектит, кварц и полевой шпат. В мергеле обнаружены карбонатные раковины микроскопических организмов размером до 0.1–0.5 мм, а в основной кальцит-глинистой массе породы отмечаются редкие вкрапления малахита и барита. Содержание Cu в пробе, составленной из нескольких медно-сульфидных конкреций, составляет 22.39 %. Основной примесью является Fe (1.21 %). Содержание микропримесей низкие – наибольшие установлены для Ba (727 г/т) и Ag (128 г/т), наименьшие – для Pb (19.6 г/т).

Таблица 1

Образцы, исследованные методом растровой электронной микроскопии

Table 1

Samples studied by scanning electron microscopy

№ п/п	Номер образца	Рудник	Лабораторный номер	Образец
1	Блс 19-3-2а	Белоусовский	19387	Медно-сульфидная конкреция
2	Блс 19-3-2в		19388	
3	Блс 19-3-2б		19392	Пиритовая конкреция
4	Мх рд 1	Михайловский	19018	Медно-сульфидная конкреция
5	Мх рд 2		18558	
6	Мх рд 3		18567	
7	Мх рд 4		19002	

Среди конкреций наиболее распространены медно-сульфидные конкреции, которые сходны как по текстурно-структурным особенностям, так и по минеральному составу. Они характеризуются концентрически-зональным строением и разной степенью замещения кислородными соединениями – малахитом, азуридом, брошантитом, реже – гидроксидами железа (рис. 2). Малахит, азурид и брошантит развиваются как по поверхности конкреций, так и по густой сети трещин. Из редких минералов обнаружены хризоколла, моттрамит и сульфид серебра. Единственная пиритовая конкреция из Белоусовского рудника сложена реликтовым пиритом и продуктами его изменения – гидроксидами Fe, железистым опалом и единичными зернами плюмбогуммита. Гидроксиды Fe покрыты малахит-азуридовой «рубашкой».

По данным рентгенофазового анализа первичные минералы в медно-сульфидных конкрециях представлены сульфидами меди, главным образом, джарлеитом и анилитом. Возможно, в небольшом количестве встречаются дигенит и «низкий» халькозин. При исследованиях сульфидов Cu с составом, близким к $Cu_{2-x}S$, на РЭМ возникают сложности их диагностики из-за близкого химического состава и нестехиометричности (Габлина, 2006). Учитывая погрешность измерений, однозначно диагностировать тот или иной минерал с составом $Cu_{2-x}S$ методом РЭМ не всегда представляется возможным. Поэтому при интерпретации данных РЭМ для этих минералов в настоящей статье используется обобщенное наименование «халькозин». Ковеллин диагностируется методом РЭМ в редких случаях.

Сульфиды Cu в медно-сульфидных конкрециях слагают их основной объем, а в малахитовых каймах часто встречаются в виде реликтов. Размер их зерен «халькозина» достигает 30–50 мкм, реже 100 мкм. В его составе отмечаются примеси Ag (до 1.06 мас. %) и Fe (до 2.09 мас. %), но чаще содержания Fe не превышают 1 мас. % (табл. 2). В единичном случае отмечена примесь Mn до 0.17 мас. %. Ковеллин сохраняется в качестве реликтовых включений во внешних каймах конкреций, интенсивно проработанных гипергенными процессами. В ядерной части конкреций количество сульфидов Cu, как правило, возрастает. Ковеллин замещает халькозин и образует субпараллельные агрегаты (рис. 3а). Размер зерен ковеллина достигает первых сотен микрометров. В составе ковеллина иногда присутствует примесь Fe (до 0.35 мас. %) и Ag (до

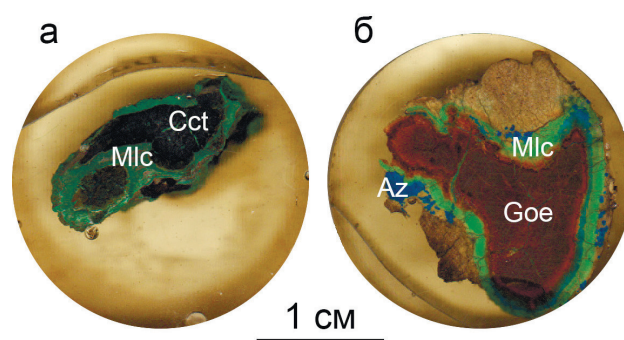


Рис. 2. Концентрически-зональное строение медно-сульфидной (а) и пиритовой (б) конкреций.

Здесь и далее: Cct – халькозин, Mlc – малахит, Az – азурид, Goe – гидроксидами железа.

Fig. 2. Concentric-zonal structure of copper-sulfide (a) and pyrite (b) nodules.

Hereinafter: Cct – chalcocite, Mlc – malachite, Az – azurite, Goe – Fe hydroxides.

1.02 мас. %) (табл. 2). Сульфиды Cu интенсивно замещаются малахитом, реже – хризоколлой.

Пирит является основным минералом в изученной конкреции из Белоусовского рудника. Он представлен в виде скоплений полигональных зерен размером около 20 мкм, интенсивно замещающихся железистым опалом и гидроксидами Fe по трещинам (рис. 3б). Размер пиритовых агрегатов составляет 200–300 мкм.

Малахит является главным вторичным минералом в двух медно-сульфидных конкрециях и второстепенным минералом в пиритовой конкреции и легко диагностируется макроскопически по характерному цвету и реакции с разбавленной HCl. Минерал образует корки, каймы, прожилки и отдельные кристаллы (рис. 3а, в–е). Мощность прожилков может варьировать от десятков микрометров до первых миллиметров. Мощность кайм достигает первых миллиметров. Размер отдельных кристаллов малахита в гидроксидах железа пиритовой конкреции редко составляет 20 мкм. В составе малахита в отдельных случаях отмечаются примеси CaO (до 0.42 мас. %) и FeO (до первых массовых процентов) (табл. 3).

Брошантит образует внешние каймы медно-сульфидных конкреций. По данным рентгенофазового анализа в конкрециях Михайловского рудника его содержания сопоставимы с малахитом. Также брошантит обнаружен в медно-сульфидной конкреции Белоусовского рудника, где он выполняет пространство между зернами ковеллина в основной массе малахита. Размер выделений около 15 мкм. Диагностирован по качественному ЭДС.

Состав сульфидов Белоусовского и Михайловского древних рудников (мас. %)

Таблица 2

Table 2

Composition of sulfides from the Belousovky and Mikhailovsky ancient mines (wt. %)

№ п/п	№ анализа	Cu	Fe	Ag	S	Сумма	Минерал	Кристаллохимическая формула
1	19387e	69.12			30.58	99.70	Ковеллин	$Cu_{1.15}S_{1.00}$
2	19388d	69.88			30.12	100.00		$Cu_{1.18}S_{1.00}$
3	18567c	72.78			27.80	100.58		$Cu_{1.33}S_{1.00}$
4	18558c	68.73		0.55	30.78	100.06		$(Cu_{1.13}Ag_{0.01})_{1.14}S_{1.00}$
5	18558e	67.85		1.02	31.36	100.23		$(Cu_{1.10}Ag_{0.01})_{1.11}S_{1.00}$
6	19018e	70.46			30.02	100.48		$Cu_{1.19}S_{1.00}$
7	19018k	71.94	0.19		27.71	99.84		$(Cu_{1.32}Fe_{<0.01})_{1.32}S_{1.00}$
8	19018m	70.52	0.35		28.68	99.54		$(Cu_{1.25}Fe_{0.01})_{1.26}S_{1.00}$
9	19392h		47.54		53.27	100.81		Пирит
10	18567d	78.07	0.38	0.21	21.04	99.70	Халькозин	$(Cu_{1.88}Fe_{0.01}Ag_{<0.01})_{1.89}S_{1.00}$
11	19002d	77.38	0.33	1.06	21.17	99.94		$(Cu_{1.86}Fe_{0.01}Ag_{0.01})_{1.88}S_{1.00}$
12	19002h	78.98	0.34		20.37	99.69		$(Cu_{1.97}Fe_{0.01})_{1.98}S_{1.00}$
13	19018d	77.73	0.60	0.39	20.70	99.42		$(Cu_{1.91}Fe_{0.02}Ag_{0.01})_{1.94}S_{1.00}$
14	19018l	79.30	0.55	0.31	20.74	100.90		$(Cu_{1.94}Fe_{0.02}Ag_{<0.01})_{1.96}S_{1.00}$
15	19387a	76.39	2.09		21.04	99.70		$(Cu_{1.84}Fe_{0.06}Mn_{<0.01})_{1.90}S_{1.00}$
16	19387d	77.35		0.24	22.30	99.89		$(Cu_{1.76}Ag_{<0.01})_{1.76}S_{1.00}$
17	19388c	77.94	0.17		21.89	100.00		$(Cu_{1.81}Fe_{<0.01})_{1.81}S_{1.00}$

Примечание. Анализы 19387, 19388, 19392 – Белоусовский рудник; анализы 19018, 18558, 18567, 19002 – Михайловский рудник. Анализ № 15 содержит 0.17 мас. % Mn. Формулы рассчитаны на один анион. Здесь и далее, пустая ячейка – не определено.

Note. Analyses 19387, 19388, and 19392 – Belousovsky mine; analyses 19018, 18558, 18567, 19002 – Mikhailovsky mine. The analysis no. 15 contains 0.17 wt. % Mn. The formulas are recalculated to one anion. Hereinafter, empty cell – not determined.

Состав малахита из медно-сульфидных конкреций Белоусовского и Михайловского рудников (мас. %)

Таблица 3

Table 3

Composition of malachite from copper-sulfide nodules of the Belousovsky and Mikhailovsky mines (wt. %)

№ п/п	№ анализа	CaO	FeO	CuO	CO ₂ *	ОН*	Сумма	Кристаллохимическая формула
Белоусовский рудник								
1	19392f		2.69	69.6	20.08	7.76	100.13	$(Cu_{1.92}Fe_{0.08})_{2.00}(CO_3)(OH)_2$
2	19392j	0.42	1.34	70.82	20.17	7.79	100.55	$(Cu_{1.94}Fe_{0.04}Ca_{0.02})_{2.00}(CO_3)(OH)_2$
3	19387b		3.42	68.29	19.94	7.71	99.36	$(Cu_{1.90}Fe_{0.10})_{2.00}(CO_3)(OH)_2$
4	19388b			71.64	19.82	7.66	99.12	$Cu_{2.00}(CO_3)(OH)_2$
Михайловский рудник								
5	18558b			72.86	20.16	7.79	100.81	$Cu_{2.00}(CO_3)(OH)_2$
6	18558f		1.96	70.04	19.98	7.72	99.70	$(Cu_{1.94}Fe_{0.06})_{2.00}(CO_3)(OH)_2$
7	18558h		0.33	72.15	20.07	7.75	100.30	$(Cu_{1.99}Fe_{0.01})_{2.00}(CO_3)(OH)_2$
8	18567b			72.07	19.94	7.71	99.72	$Cu_{2.00}(CO_3)(OH)_2$
9	18567h		1.24	70.99	20.02	7.74	99.99	$(Cu_{1.96}Fe_{0.04})_{2.00}(CO_3)(OH)_2$
10	19002g		0.59	71.67	20.01	7.73	100.01	$(Cu_{1.98}Fe_{0.02})_{2.00}(CO_3)(OH)_2$

Примечание: * – расчетные данные. Формулы минералов рассчитаны на сумму катионов, равную двум. Содержания CO₂ и ОН рассчитаны согласно стехиометрии с формульными коэффициентами 1 и 2, соответственно.

Note. * – calculated data. The formulas are recalculated to cation sum of 2. The CO₂ and ОН contents are recalculated according to stoichiometry with formula coefficients of 1 and 2, respectively.

Азурит диагностируется визуально по характерной окраске и ассоциации, реакции с разбавленной HCl и подтверждается рентгенофазовым анализом. Азурит образует пленки, примазки на

малахите, гидроксидах железа и реликтах сульфидов. Образует кристаллы и их сростки размером до 0.5–1 мм, а также выполняет прожилки мощностью до 0.5 мм.

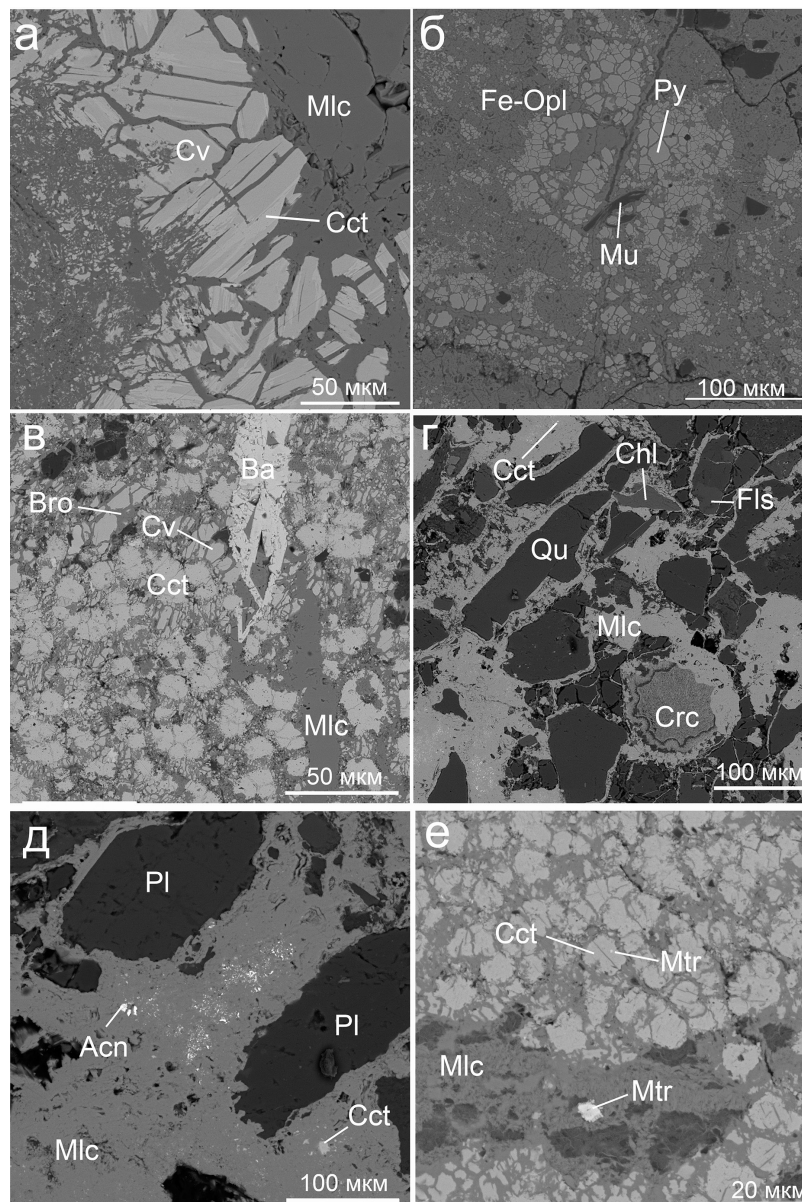


Рис. 3. Детали строения конкреций:

а – замещение халькозина ковеллином в медно-сульфидной конкреции и их замещение малахитом; б – полигональные выделения пирита в пиритовой конкреции, который замещается железистым опалом, с пластинкой аллотигенного мусковита; в – малахит-баритовый прожилок в агрегате ковеллина и халькозина с брошантитом в межзерновом пространстве; г – глобула хризоколлы, замещаемая малахитом с реликтами халькозина и обломочными кварцем, хлоритом и калиевым полевым шпатом; д – микровключения сульфида Ag, реликты халькозина и обломки плагиоклаза в малахите; е – моттрамит в малахитовом прожилке и халькозине.

Acn – сульфид Ag, Ba – барит, Bro – брошантит, Chl – хлорит, Crc – хризоколлы, Cv – ковеллин, Fe-Opl – железистый опал, Fls – калиевый полевой шпат, Mtr – моттрамит, Mu – мусковит, Pl – плагиоклаз, Py – пирит, Qu – кварц.

Fig. 3. Details of nodule structure:

а – replacement of chalcocite by covellite in Cu-sulfide nodule and their replacement by malachite; б – polygonal pyrite aggregate in pyrite nodule replaced by ferruginous opal, with a lamellae allothigenic muscovite; в – malachite-barite veins in covellite-chalcocite with interstitial brochantite; г – globular chrysocolla replaced by malachite with relict chalcocite and clastic quartz, chlorite and K-feldspar; д – microinclusions of Ag sulfide, chalcocite relics and fragments of plagioclase in malachite; е – mottramite in malachite vein and chalcocite.

Acn – Ag sulfide, Ba – barite, Bro – brochantite, Chl – chlorite, Crc – chrysocolla, Cv – covellite, Fe-Opl – ferruginous opal, Fls – K-feldspar, Mtr – mottramite, Mu – muscovite, Pl – plagioclase, Py – pyrite, Qu – quartz.

Таблица 4

Состав барита из медно-сульфидных конкреций и пиритовой конкреции Михайловского и Белоусовского рудников (мас. %)

Table 4

Composition of barite from copper-sulfide and pyrite nodules of the Mikhailovsky and Belousovsky mines (wt. %)

№ п/п	№ анализа	SO ₃	SrO	BaO	Сумма	Кристаллохимическая формула
1	19388a	35.72	6.15	58.13	100.00	(Ba _{0.85} Sr _{0.13}) _{0.98} SO ₄
2	19392e	34.36	0.16	65.48	100.00	Ba _{1.00} SO ₄
3	18567a	33.94	0.27	65.67	99.88	(Ba _{1.01} Sr _{0.01}) _{1.02} SO ₄

Примечание. Анализы 19388a – пиритовая конкреция, Белоусовский рудник, 19392e, 18567a – медно-сульфидные конкреции, Белоусовский и Михайловский рудник, соответственно. Кристаллохимические формулы барита рассчитаны на один анион.

Note. Analyses 19388a – pyrite nodule, Belousovsky mine, 19392e, 18567a – copper-sulfide nodules, Belousovsky and Mikhailovsky mines, respectively. The formulas are recalculated to one anion.

Таблица 5

Состав гидроксидов Fe из пиритовой конкреции Белоусовского рудника (мас. %)

Table 5

Composition of Fe hydroxides of pyrite nodule from the Belousovsky mine (wt. %)

№ п/п	Анализ	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	V ₂ O ₅	FeO	CuO	As ₂ O ₅	Сумма
1	19387c	1.45	3.28				69.29			74.02
2	19392c	3.14	9.47	0.64	0.49	0.34	59.97	5.81	0.69	80.54

Примечание. Низкая сумма связана с наличием кристаллизационной воды и пористостью вещества.

Note. The low analytical total is related to the presence of crystallization water and porosity of the minerals.

Барит является редким минералом, что подтверждается низкими содержаниями Ba (727 мкг/кг) в конкрециях. Он выявлен как в пиритовой, так и в медно-сульфидных конкрециях Михайловского и Белоусовского рудника. В медно-сульфидных конкрециях барит образует зерна и прожилки размером до 10–30 мкм (рис. 3в). В барите из пиритовой конкреции отмечаются высокие содержания примеси SrO (до 6.15 мас. %) (табл. 4). В барите из медно-сульфидных конкреций максимальные содержания SrO составляют 0.27 мас. %. В пиритовой конкреции барит образует прожилки или изометричные пятна-скопления. Мощность прожилков составляет 20–25 мкм, а скопления имеют размер до 1 мм. Размер индивидов в скоплениях может достигать 200–250 мкм.

Гидроксиды Fe являются вторичными минералами в пиритовой конкреции из Белоусовского рудника. В них отмечается множество включений аллотигенных силикатов, представленных кварцем, полевыми шпатами и редкими пластинками мусковита, а также железистого опала. Гидроксиды Fe содержат примеси CuO и As₂O₅ (табл. 5).

Железистый опал распространен только в гипергенно-измененной части пиритовой конкреции Белоусовского рудника и образует каймы, пятна,

сплошные массы. Чаще всего опал ассоциирует с гидроксидами Fe, реже с пиритом и малахитом (рис. 3б). Размер выделений железистого опала варьирует от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров. Для него характерны сильные вариации состава: так, например, содержания SiO₂ варьируют от 13 до 47.47 мас. %, FeO – от 26.39 до 57.9 мас. % (табл. 6). В составе минерала отмечается примесь CuO до 7.81 мас. %.

Хризоколлa – редкий минерал, установленный в двух образцах Михайловского рудника. Встречается в виде пятен и глобул диаметром несколько десятков или сотен микрометров или прожилков мощностью до первых сотен микрометров. Выделения хризоколлы распространены среди сульфидов и карбонатов Cu. Часто замещается малахитом (рис. 3г). Состав хризоколлы сильно варьирует (мас. %): 22.89–42.87 SiO₂, 44.98–60.84 CuO (табл. 6). В минерале отмечаются примеси (мас. %) CaO (до 1.57), Al₂O₃ (до 3.74), MgO (до 0.28), в одном случае FeO (0.69).

Сульфид Ag установлен в одной медно-сульфидной конкреции из Михайловского рудника и в пиритовой конкреции из Белоусовского рудника. В медно-сульфидной конкреции сульфид Ag редко встречается в малахите и образует субмикронные

Таблица 6

Состав хризоколлы из медно-сульфидных конкреций и железистого опала из пиритовой конкреции (мас. %)

Table 6

Composition of chrysocolla from Cu-sulfide nodules and ferruginous opal from pyrite nodules (wt. %)

№ п/п	№ анализа	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	V ₂ O ₅	FeO	CuO	Сумма
Железистый опал, Белоусовский рудник												
1	19392d	0.51	0.49	26.42	0.32	0.21		1.52	0.19	36.45	7.7	73.81
2	19392g	0.49	1.78	21.6				0.89	0.27	53.44	6.25	84.71
3	19392i		1.45	13	0.38	0.54			0.28	57.9	5.79	79.34
4	19392k	1.48	4.65	47.47			0.18	2.15		31.72	5.59	93.24
5	19392m	0.42	8.27	41.68			0.24	1.85		26.39	7.81	86.66
Хризоколла, Михайловский рудник												
6	18558a		0.22	42.87				0.13			56.43	99.65
7	19002a	0.16	0.22	22.89				0.32			60.84	84.43
8	19002f	0.28	3.74	31.21				1.57		0.69	44.98	82.47

Примечание. Низкие суммы отражают присутствие кристаллизационной воды, входящей в состав опала или хризоколлы.

Note. The low totals reflect the presence of crystallization water in structure of opal or chrysocolla.

включения, а в отдельных случаях – «россыпь» вкраплений (рис. 3д). Часто минерал ассоциирует с сульфидами Cu, недиагностированными из-за мелких размеров. В конкреции пирита сульфид Ag образует индивиды до 1–2 мкм в гидроксидах железа. Минерал диагностирован по энергодисперсионному спектру (ЭДС).

Моттрамит PbCuVO₄(OH) встречен в трех медно-сульфидных конкрециях из Михайловского рудника. Минерал образует редкие изометричные включения размером 2–3 мкм в малахите и халькозине (рис. 3е). Диагностирован по ЭДС.

Плюмбогуммит вместе с сульфидом Ag образует субмикронные выделения в гидроксидах Fe из пиритовой конкреции Белоусовского рудника. Диагностирован по наличию на фоне Fe линий Pb, Sr, P, Al, As (L-серия).

Обсуждение результатов

Геохимические особенности конкреций. Медно-сульфидные конкреции характеризуются низкими содержаниями примесей. Самые высокие содержания характерны для Fe (1.2 мас. %). Примесь Fe часто диагностируется в сульфидах Cu, малахите, хризоколле, а также в составе аллотигенных минералов – слюд, хлоритов и других минералов. Среди микропримесей конкрециях наименьшие содержания отмечаются для Pb, который сконцентрирован в моттрамите или плюмбогуммите. С моттрамитом также связан V. В других участках медистых песчаников Оренбургского Приуралья V связан с фольбаритом – (CuCa[VO₄][OH]) (Волков и др., 2018).

Относительно высокие содержания Ag связаны с примесями в сульфидах – ковеллине, халькозине, а также с формированием акантита. Примеси Ba и Sr соответствуют бариту. В то же время, Zn и As имеющие концентрации, сопоставимые с Pb, V не формируют собственных минералов, и нет возможности связать с примесью с какими-либо минералами.

Минеральный состав конкреций. Согласно работам предшественников, в целом, в толщах медистых песчаников первичными минералами Cu были минералы группы халькозина (Малютин, 1946; Лурье, 1988; Габлина, 1994; Гоманьков, 2010). По данным И.Ф. Габлиной (1994) в них наиболее развит джарлеит. В не метаморфизованных отложениях медистых песчаников других регионов, таких как Любин-Серошевицы, Мансфельд, Ленский и Приангарский в минеральном составе помимо сульфидов Cu (минералов группы халькозина и ковеллина) распространен борнит и халькопирит (Трубачев, 2017). В медистых песчаниках Удоканского месторождения распространены борнит и халькопирит (Лурье, 1988; Габлина, 1994).

Вторичные минералы в медно-сульфидных конкрециях образуются при разложении сульфидов. Малахит – наиболее распространенный из вторичных минералов Cu. Брошантит, скорее всего, преобразуется в малахит и сохраняется только между зёрнами сульфидов Cu. Сульфид Ag также образуется при гипергенном окислении сульфидов Cu и высвобождении из них Ag (Журавкова, Зинина, 2019).

Формирование гидроксидов Fe и опала в пиритовой конкреции связано с окислением пирита. Накопление Cu в гидроксидах Fe и железистом опале связано с присутствием в конкрециях минералов группы халькозина, которые менее устойчивые, чем пирит, в верхней части зоны окисления (Эммонс, 1935). Плюмбогуммит может образовываться в широком диапазоне условий – от кислых до нейтральных (Яхонтова, Зверева, 2000). Барит во всех конкрециях является вторичным минералом, о чем свидетельствует его ассоциация с малахитом в прожилках, секущих агрегаты халькозина и ковеллина (рис. 3в). Последовательность минералообразования показана на рис. 4.

Условия формирования конкреций. По мнению А.М. Лурье (1988) толщи медистых песчаников, в которых встречаются конкреции, формировались в субнейтральных (pH 6–8) и слабо восстановительных условиях. Эти условия обеспечивали присутствие большого количества органического вещества и карбонатов, а высокие содержания глинистых минералов затрудняли доступ кислорода.

Окисление конкреций началось после того, как рудоносные отложения оказались в приповерхностных условиях. Несмотря на то, что они изначально почти полностью состояли из сульфидов, их окисление происходило в диапазоне от субнейтральных до слабощелочных условий. На примере Удоканского месторождения показано, что брошантит может образовываться при субнейтральных условиях pH 5.9 при концентрации (мг/л) Cu^{2+} 11.89 и SO_4^{2-} 79.2 (Замана, Усманов, 2007). Самый распространенный вторичный минерал – малахит – образуется при pH >6 (Гаррелс, Крайст, 1968). При окислении пиритовых конкреций продуцируется кислота (Вигдергауз и др., 2008), которая нейтрализуется вмещающими глинисто-карбонатными породами. На это указывает развитие железистого опала в пиритовых конкрециях. Железистый опал, скорее всего, возникает при кислотном разложении силикатов мергелей. Слабое разнообразие минерального состава гипергенных минералов определяется не только малым количеством пирита, который продуцирует кислотность, но и дополнительным ощелачивающим действием кальцита из вмещающих пород.

Рудная база древних сообществ. Медные конкреции Михайловского и Белоусовского рудников характеризуются низкими содержаниями природных легирующих компонентов, таких как As, Zn, Pb, Ag, Sb и др. В целом для медистых песчаников

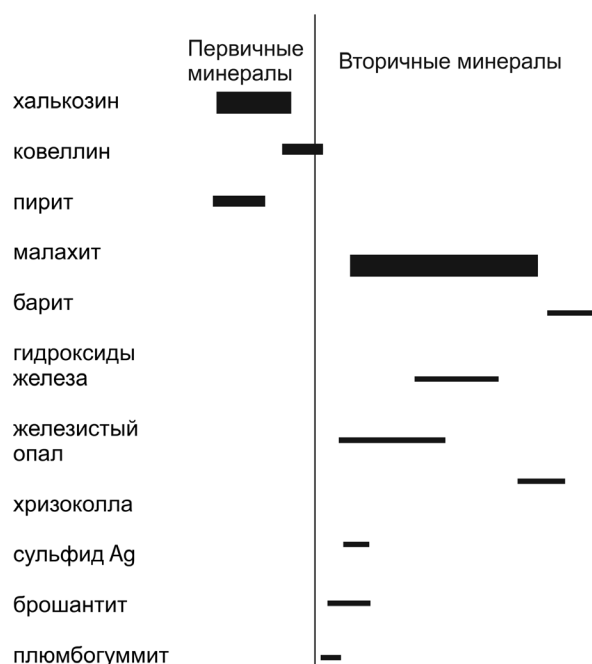


Рис. 4. Последовательность образования минералов в сульфидных конкрециях Михайловского и Белоусовского рудников.

Fig. 4. Sequence of mineral formation in sulfide nodules of the Mikhaylovsky and Belousovsky mines.

Приуралья характерно неравномерное содержание примесей. Кроме Cu медистые песчаники содержат также V (до 1 %), Ag (до 100 г/т), Au (до 2 г/т), Pb и Zn (до 2–3 %) (Контарь, 2013). Залегающее в толще медистых песчаников Оренбургского Приуралья месторождение Гирьял содержит высокие концентрации Cd и Zn (Малютин, 1946). В медистых песчаниках Оренбургского Приуралья встречаются также участки, богатые арсенатами. Так, обломки медистых песчаников с арсенатной минерализацией обнаружены на Турганикском поселении (Блинов, 2020). Медистые песчаники Джезказганского месторождения содержат высокие концентрации Zn и Pb вплоть до образования свинцово-цинковых рудных тел (Лурье, 1988). Медно-сульфидные конкреции Михайловского и Белоусовского рудников обеднены примесями по сравнению с медными рудами месторождений формаций.

Заключение

Сульфидные конкреции Белоусовского и Михайловского древних рудников в Оренбургском Приуралье имеют простой минеральный состав. К аутигенным минералам относятся халькозин и

редкий, ранее не описанный для медистых песчаников, моттрамит. При гипергенезе в медно-сульфидных конкрециях происходит окисление халькозина, его преобразование в ковеллин и далее в брошантит, азурит, малахит и хризоколлу. При разложении серебросодержащего халькозина формируется сульфид серебра. Барит также чаще всего является гипергенным. Благодаря высоким содержаниям Си, а также низким концентрациям элементов-примесей медно-сульфидные конкреции были удобны для металлургического передела древними сообществами.

Автор выражает благодарность М.Н. Маляренко, К.А. Филипповой, П.В. Хворову за аналитические работы и Е.В. Белогуб за съемку рентгенограмм их интерпретацию. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-00-00036 (К) (18-00-00030).

Литература

- Блинов И.А.** (2020) Арсенаты из медистых песчаников руд Турганикского поселения (Оренбургское Приуралье). *Металлогения древних и современных океанов-2020. Критические металлы в рудообразующих системах*. Миасс, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, 94–98.
- Богданов С.В., Ткачев В.В., Юминов А.М., Авраменко С.В.** (2018) Геоархеологическая система исторических медных рудников Приуральского (Каргалинского) степного горно-металлургического центра. *Геоархеология и археологическая минералогия-2018*. Миасс, ИМин УрО РАН, 121–133.
- Видергауз В.Е., Макаров Д.В., Зоренко И.В., Белогуб Е.В., Маляренко М.Н., Шрадер Э.А., Кузнецова И.Н.** (2008) Влияние структурных особенностей некоторых сульфидных руд Урала на скорость их окисления и изменения технологических свойств. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*, **4**, 101–110.
- Волков А.В., Новиков И.А., Разумовский А.А., Мурашов К.Ю., Сидорова Н.В.** (2018) Геохимические особенности и условия образования медистых песчаников Оренбургского Предураля. *Литосфера*, **18**(4), 593–606.
- Габлина И.Ф.** (1994) Метаморфизм и гипергенез медистых песчаников и сланцев. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук*. Москва, 45 с.
- Габлина И.Ф.** (2006) Сульфиды меди и железа на разных стадиях литогенеза. *Материалы 4-го Всероссийского литологического совещания*. М., ГЕОС, **2**, 136–139.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.** (1968) Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 368 с.
- Гоманьков А. В.** (2010) Хвойные из пермских отложений Каргалинских рудников (Южное Приуралье). *Палеоботаника*, **1**, 5–21.
- Журавкова Т.В., Зинина В.Ю.** (2019) Особенности Au-Ag минерализации и физико-химические условия образования продуктивных минеральных ассоциаций месторождения Валунистое, Чукотка. *Металлогения древних и современных океанов-2019. Четверть века достижений в изучении субмаринных месторождений*. Миасс, ООО Форт-Исеть, 203–207.
- Замана Л.В., Усманов М.Т.** (2007) Термодинамические и гидрогеохимические условия образования кристаллогидратного брошантита (на примере Удоканского месторождения меди). *Доклады Академии наук*, **413**(1), 82–85.
- Контарь Е.С.** (2013) Геолого-промышленные типы месторождений меди, цинка, свинца на Урале (геологические условия размещения, история формирования, перспективы). Екатеринбург, УГГУ, 199 с.
- Лурье А.М.** (1988) Генезис медистых песчаников и сланцев. М., Наука, 182 с.
- Малютин В.Л.** (1946) Геологическое строение и генезис медистых песчаников Каргалинских рудников и других Западного Приуралья. Чкалов, 52 с.
- Малютин В.Л., Игошев П.В., Фролова Н.Е.** (1938) Сводный отчет по геолого-разведочным работам 1929–1932 гг. на месторождении Каргалинских медистых песчаников. Гр. приложения. листы 4 и 5, г. Куйбышев, 1085 с.
- Трубачев А.И.** (2017) Парагенезисы минералов и элементов, отражающие этапы формирования месторождений медистых песчаников и сланцев. *Известия Сибирского отделения секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, разведка и разработка месторождений полезных ископаемых*, **40**(2), 9–22.
- Хасанов Р.Р., Гайнов Р.Р., Варламова Е.С., Исламов А.Ф.** (2009) Механизмы замещения сульфидами меди растительных остатков в пермских отложениях Вятско-Камской меденосной полосы. *Ученые записки казанского государственного университета. Естественные науки*, **151**(4), 162–169.
- Эмонс В.** (1935) Вторичное обогащение рудных месторождений. М., Л.: Объединенное научно-техническое издательство НКТП СССР. 479 с.
- Яхонтова Л.К., Зверева В.П.** (2000) Основы минералогии гипергенеза: Учебное пособие. Владивосток, Дальнаука, 336 с.

References

- Blinov I.A.** (2020) [Arsenates from cuprous sandstones of ores of the Turganik settlement (Orenburg Cis-Urals)]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2020. Kriticheskie metally v rudoobrazuyushchikh sistemakh [Metallogeny of ancient and modern oceans-2020. Critical metals in ore-forming systems]*. Miass, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, 94–98. (in Russian).
- Bogdanov S.V., Tkachev V.V., Yuminov A.M., Avramenko S.V.** (2018) [Geoarchaeological system of historical copper mines of the Cis-Ural (Kargaly) steppe mining and metallurgical center]. *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya [Geoarchaeology and archaeological mineralogy]*. Miass, IMin UB RAS, 121–133. (in Russian).
- Emmons W.** (1935) [Secondary enrichment of ore deposits]. M., L.: Joint scientific and technical publishing house NKTP USSR. 479p. (in Russian)
- Gablina I.F.** (1994) Metamorphism and supergenesis of Cu sandstones and shales. *Abstract of Dissertation of Doctor of Geological-Mineralogical Sciences*. Moscow, 45 p. (in Russian).
- Gablina I.F.** (2006) [Sulfides of copper and iron at different stages of lithogenesis]. *Materialy 4-go Vserossiyskogo litologicheskogo soveshchaniya [Materials of the 4th All-Russian lithological meeting]*. Moscow, GEOS, 2, 136–139. (in Russian).
- Garrels R.M., Christ Ch.L.** (1968) [Solutions, minerals, equilibria]. Moscow, Mir, 368 p. (in Russian).
- Goman'kov A.V.** (2010) [Conifers from Permian deposits of the Kargaly mines (South Cis-Urals)]. *Paleobotanika [Paleobotany]*, 1, 5–21. (in Russian).
- Khasanov R.R., Gainov R.R., Varlamova E.S., Islamov A.F.** (2009) [Mechanisms of replacement of plant residues by copper sulfides in Permian sediments of the Vyatka-Kama copper-bearing belt]. *Uchenyye zapiski Kazanskogo gosudarstvennogo universiteta. Yestestvennyye nauki. [Scientific notes of the Kazan State University. Natural Sciences]*, 151(4), 162–169. (In Russian)
- Kontar E.S.** (2013) [Geological and industrial types of deposits of copper, zinc, lead in the Urals (geological conditions of localization, history of formation, prospects)]. Yekaterinburg, UGGU, 199 p. (in Russian)
- Lurie A.M.** (1988) [Genesis of cuprous sandstones and schists]. Moscow, Nauka, 182 p. (in Russian).
- Malyutin V.L.** (1946) [Geological structure and genesis of copper sandstones of the Kargaly mines and other Western Cis-Urals]. Chkalov, 52 p. (in Russian)
- Malyutin V.L., Igoshev P.V., Frolova N.E.** (1938) [Consolidated report on exploration work of 1929–1932 at the Kargaly copper sandstone deposit. Graphic applications. P. 4–5. Kuibyshev]. 1085 p. (in Russian).
- Trubachev A.I.** (2017) [Minerals and element parageneses reflecting formation stages of cupriferous sandstone and shale deposits]. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya seksii nauk o Zemle Rossiyskoy akademii yestestvennykh nauk. Geologiya, razvedka i razrabotka mestorozhdeniy poleznykh iskopayemykh [Proceedings of Siberian Department of the Earth Science Section of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, Exploration and Development of Mineral Deposits]*, 40(2), 9–22. (in Russian).
- Volkov A.V., Novikov I.A., Razumovsky A.A., Murashov K.Yu., Sidorova N.V.** (2018) [Geochemical features and formation conditions of cuprous sandstones in the Orenburg Cis-Urals]. *Litosfera [Lithosphere]*, 18(4), 593–606. (in Russian).
- Wigdergauz V.E., Makarov D.V., Zorenko I.V., Belogub E.V., Malyarenok M.N., Schrader E.A., Kuznetsova I.N.** (2008) [Influence of structural features of some Urals sulfide ores on the rate of their oxidation and changes in technological properties]. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh [Physical and technical problems of mining]*, 4, 101–110. (in Russian).
- Yakhontova L.K., Zvereva V.P.** (2000) [Fundamental basis of mineralogy of supergenesis: a tutorial]. Vladivostok, Dalnauka, 336 p. (in Russian).
- Zamana L.V., Usmanov M.T.** (2007) [Thermodynamic and hydrogeochemical formation conditions of brochantite as a crystalline hydrate: a case of the Udokan copper deposit]. *Doklady Earth Sciences*, 413, 269–271.
- Zhuravkova T.V., Zinina V.Yu.** (2019) [Features of Au-Ag mineralization and physico-chemical formation conditions of productive mineral assemblages of the Valunistoye deposit, Chukotka]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2019. Chetvert' veka dostizheniy v izuchenii submarinnykh mestorozhdeniy. [Metallogeny of ancient and modern oceans-2019. Twenty five years of study of submarine deposits]*. Miass, OOO Fort-Iset, 203–207. (in Russian).

Поступило в редакцию 15 мая 2020 г.

После доработки 15 ноября 2020 г.

Принято в печать 2 декабря 2020 г.