

СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ГОРНОЙ ВЫРАБОТКИ ФЛОГОПИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СЛЮДЯНКА В ЮЖНОМ ПРИБАЙКАЛЬЕ

Е. П. Базарова¹, С. Е. Мазина²

¹Институт земной коры СО РАН

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 11 августа 2017 г.

Аннотация: серосодержащие отложения горной выработки имеют полиминеральный состав с преобладанием ярозита и серы в виде вторичных минералов. Проведена оценка микробной активности в отложениях. Выявлены гетеротрофные бактерии, сульфатредукторы, серобактерии и железобактерии. Можно предположить, что в выработке осуществляется малый круговорот серы. Анализ изотопного состава серы породы и отложений показал гетерогенность в составе изотопов изученных образцов. Это может свидетельствовать о многократном введении серы в биогенные циклы и последовательном ее «облегчении». Отрицательные значения изотопного соотношения, полученные для серы из глинистых отложений, подтверждают ее вторичное осадочное происхождение, но не дают возможности делать выводы о биогенном или абиогенном механизме формирования этих отложений.

Ключевые слова: вторичное минералообразование, сера, бактерии, Южное Прибайкалье.

SULFUR-CONTAINING SEDIMENTS OF MOUNTAIN MINING OF THE PHLOGOPIT DEPOSIT OF SLYUDYANKA IN THE SOUTHERN PRIBAIKALYE

Abstract: sulfur-containing sediments from the mine workings have polymineral composition with a predominance of jarosite and sulfur in the form of secondary minerals. Assessment of microbial activity in sediments. Heterotrophic bacteria, sulfatereducing, sulfur bacteria and iron bacteria was identified. It can be assumed that a small circulation of sulfur is carried out in the cavity. Analysis of the isotopic composition of sulfur rocks and sediments showed heterogeneity in the composition of the isotopes of the studied samples. This may indicate that repeated administration of sulfur in nutrient cycles and the sequence of its "relief". Negative values of the isotope ratio obtained for sulfur from clay sediments confirm its secondary sedimentary origin, but do not give the possibility to draw conclusions about the biogenic or abiogenic mechanism of formation of these deposits.

Key words: secondary mineral formation, sulfur, bacteria, Southern Baikal region.

Горные выработки представляют интерес как объекты, в которых можно наблюдать образование новых минералов в условиях, по температуре и влажности приближенных к условиям естественных пещер, но отличающихся присутствием иных вмещающих пород. Обычно вторичное минералообразование в пещерах происходит в условиях карбонатных или гипсовых пород, при этом типичными минералами карстовых пещер являются кальцит, арагонит, гипс, гидромагнетит. Из глинистых минералов, которые выделяют как отдельный тип рыхлых пещерных отложений, распространены каолинит, монтмориллонит, минералы группы хлорита. Более широкий спектр вторичных минералов образуется в пещерах, заложенных в карбонатных породах с рудными телами, что отмечено в пещерах на территории бывшего СССР, в том числе в пещере Кап-Кутан и Кан-и-Гут (Средняя Азия) [1–4].

В пещерах, среди вмещающих пород которых встречаются тела сульфидных руд, часто присутствуют продукты переотложения серы – сульфаты и водные сульфаты, распространенные в пещере Кан-и-Гут, а находки серы были отмечены в пещере Кап-Кутан. Нужно отметить, что сера – единственный известный представитель класса самородных пещерных минералов. В монографии «Пещерные минералы мира» [5] описываются проявления вторичной серы в пещерах разных стран, рассматриваются источники сульфатных ионов и механизмы отложения сульфатов. Сера отмечена в составе сталактитов, кор на сводах пещер, пленок, гуров, настенных кристаллов и рыхлых образований.

Широко обсуждаются вопросы спелеогенеза и минералообразования, основанного на воздействии серной кислоты как биогенной, так и абиогенной приро-

ды в пещерах [6]. Анализируются возможности реализации геохимического цикла серы в пещерной среде и его особенности в зависимости от состава микробиоты, наличия органического вещества и характеристик пещерной среды [7–11]. Наличие серосодержащих минералов в подземных полостях в совокупности с активностью серобактерий и сульфатредукторов рассматривают как показатель реализации циклов серы, предложена модель морфогенеза карстовых полостей за счет деятельности бактерий и геохимического цикла серы [5].

Следует отметить, что воздействие микроорганизмов на минералообразование, в частности на образование вторичной серы, в подземных полостях изучено меньше, чем воздействие физических и химических факторов. Однако бактериальная трансформация соединений серы и геохимические обстановки, в которых она происходит, описаны на качественном уровне в различных регионах мира [7–11].

В данной работе рассматривается проявление вторичной серы в заброшенной горной выработке на флогопитовом месторождении Слюдянка в Прибайкалье. Местные жители используют подземные образования, так называемую «синюю глину», в медицинских целях в качестве мазей для лечения ран и экземы, а также принимая внутрь для лечения простуды, болезней внутренних органов (печени, желудочно-кишечного тракта) и суставов, а также для повышения иммунитета. Особые свойства лечебных глин и глинистых отложений, как правило, обусловлены их физико-химическими свойствами, в том числе связанными с деятельностью микроорганизмов, а также самими микроорганизмами, в составе этих глин [12, 13]. Широко используются в медицине голубые серебро-содержащие глины, найденные на Алтае [14].

Целью работы была характеристика серосодержащих отложений и определение их возможного генезиса.

Объекты и методы

В географическом отношении рассматриваемая горная выработка, представляющая собой заброшенную шахту, расположена вблизи города Слюдянка, в Слюдянском районе у юго-западной оконечности оз. Байкал (Восточная Сибирь). В структурном отношении данная территория находится в зоне сочленения Саяно-Байкальского складчатого пояса и Шарыжалгайского краевого выступа фундамента Сибирской платформы. Территория Слюдянского района сложена породами Слюдянского метаморфического комплекса верхнего архея – нижнего протерозоя, включающего в себя слюдянскую и хангарульскую серии – мраморами, кальцифирами, роговообманково-биотитовыми гнейсами, кристаллосланцами, кварцдиопсидовыми породами [15].

Горная выработка находится на флогопитовом месторождении, связанном с магнезиальными скарнами и заложена в роговообманково-пироксеновых и биотитовых гнейсах. В выработке отмечены крупные

гнезда кальцита, апатита, недовыработанного флогопита. Гнезда кальцита и апатита зачастую представляют собой рыхлую массу, разрушившегося в результате выветривания минерала, с включениями отдельных кристаллов.

Температура в выработке меняется в зависимости от глубины от -1°C на глубине 100 м, до $+4^{\circ}\text{C}$ на верхнем горизонте. В местах отбора проб температура составляла $+1,5^{\circ}\text{C}$ на глубине 70 м и $+2^{\circ}\text{C}$ на глубине 50 м.

Были отобраны образцы вмещающей породы и глинистых отложений из углублений в стене полости. Судя по расположению, данные глинистые отложения являются продуктами разрушения коренной породы, так называемыми остаточными образованиями [16].

Кислотность отложений определяли с помощью рН метра «Эксперт-001» в водной вытяжке по стандартной методике [17].

Минеральный состав глинистых отложений определялся методом рентгеноструктурного анализа в Центре коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН в г. Иркутске аналитиками М. Н. Рубцовой и Д. С. Суворовой. Для определения минерального состава образцы были сняты на дифрактометре ДРОН-3.0, излучение – $\text{CuK}\alpha$, Ni – фильтр, $V=25\text{ кВ}$, $I=20\text{ мА}$, в диапазоне $5\text{--}55^{\circ}(2\theta)$, шаг сканирования – $0,05^{\circ}$. Идентификация фаз выполнена с помощью программы поиска-соответствия фаз, согласно международной порошковой базе данных PDF-2 (2007 г.). Шлифы вмещающих пород были изучены с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ Л-213.

Изотопный состав серы определяли с использованием комплекса оборудования для анализа стабильных изотопов легких элементов «IRMS Delta V advantage», точность анализа составляла $0,2\text{ ‰ CDT}$ (в качестве стандарта использован троилит метеорита Каньона Дьябло (CDT)). Кристаллики самородной серы для изотопного анализа были выделены под бинокулярным микроскопом по размерным фракциям от долей мм до 2 мм. Образцы глинистых отложений были разделены на серию мелких образцов, каждая из которых анализировалась отдельно. С плотных образцов (вмещающая порода) делали соскобы, постепенно углубляясь внутрь образца.

Проводили выявление различных групп бактерий при помощи селективных сред. Исследование проводили стандартными микробиологическими методами в соответствии с работой [18]. Применяли метод посева из серийных разведений на агаризованные питательные среды. С плотных образцов делали соскобы. Инкубирование образцов проводили при температуре $+28^{\circ}\text{C}$, $+12^{\circ}\text{C}$ и $+4^{\circ}\text{C}$ в течение 14–30 суток.

Использовали среду МПА для выявления гетеротрофов, среду Чапека-Докса для микромицетов, среду Постгейта для сульфатредуцирующих бактерий, среду Бейеринка для сероокисляющих бактерий, среду Лете-на для железоокисляющих бактерий (железобактерий), среду Сабуро для выделения дрожжей. Наличие сероокисляющих бактерий определяли по появлению белой

пленки молекулярной серы на поверхности среды. Наличие сульфатредуцирующих бактерий по помутнению среды и появлению черной окраски. Наличие железобактерий по появлению охристых осадков [18].

Результаты исследования

Вмещающая порода определена как кварц-биотитовый кристаллосланец и флогопит-диопсидовый кристаллосланец с включениями пирита (рН 3–3,2). Кварц-биотитовый кристаллосланец (рН 5,0) сложен кварцем (около 50% от общей площади шлифа), калиевым полевым шпатом и плагиоклазом (20%), биотитом, который развит по контактам кварцевых и полевошпатовых зерен (30%), с включениями зерен сульфидов, размер зерен от 1 мм и больше. Флогопит-диопсидовый кристаллосланец (рН 5,5–6,0) сложен преимущественно флогопитом и диопсидом, присутствует прожилки оксидов железа (около 10% от общей площади шлифа).

В выработке отмечены два типа глинистых отложений. Первый – желтые очень тонкозернистые глинистые отложения, слагающие тонкие прожилки и мелкие высыпки на своде и стенах полости. Данный тип отложений состоит из ярозита и неидентифицированной (слабые дифракционные отражения) глинистой фракции, рН 4,8–5. Второй тип – глинистые отложения цвета маренго («синие глины» по терминологии местных жителей) влажные, вязкие, тонкозернистые, которые заполняют трещины на стенах в коренных породах и, как правило, приурочены к выходам пиритовых жил. В составе отложений обнаружена сера (возможно, смесь гамма и эпсилон), пирит и марказит, следы кальцита, рН отложений 2,8–3. Похожие темные отложения на полу полости состояли из кварца, полевого шпата, гидрослюд и смектита.

В результате микробиологических исследований выявлено развитие серных или тионовых бактерий, как в породе, так и в отложениях полости, что свидетельствует о процессе окисления соединений серы, также отмечено развитие сульфатредуцирующих бактерий. В образцах породы и отложений выявлены ацидофильные железобактерии.

Во всех образцах выявлено наличие гетеротрофных микроорганизмов, в том числе микромицетов и дрожжей. Среди микромицетов преобладал неспулирующий светлоокрашенный мицелий, выявлены виды родов *Aspergillus* и *Penicillium*.

Наличие серных и сульфатредуцирующих бактерий в проанализированных образцах свидетельствует о том, что на данный момент в выработке происходит одновременная деятельность сульфатредуцирующих и сероокисляющих бактерий, то есть осуществляется малый круговорот серы. Цикл может начинаться с сульфидов (пирит) и далее идет по цепи от сероводорода, как продукта жизнедеятельности сульфатредукторов, через серную кислоту, как результат работы сульфатокислителей до различных солей серы.

Присутствующее в пирите железо обеспечивает как жизнедеятельность сульфатредукторов, так и же-

лезобактерий. Наличие органического вещества в отложениях, возможно, снижает энергетические затраты бактерий серного цикла и обеспечивает развитие гетеротрофов. Среда для развития анаэробов может быть создана как рыхлой и увлажненной структурой субстрата, препятствующей воздухообмену, так и карбонатными прослойками и слизистыми структурами в формирующихся бактериальных биопленках.

Отсутствие соединений серы в отложениях на полу выработки можно объяснить следующим образом. Сера на своде полости на воздухе начинает активно изменяться за счет активности микробиоты, в итоге она переходит в водорастворимые соединения. При конденсации влаги на своде полости происходит растворение серосодержащих соединений. В результате изменения влажности воздуха и воздействия воздушных потоков отложения теряют влагу и осыпаются на пол. На полу временные водные потоки вымывают остатки водорастворимых серосодержащих соединений, а также продолжается процесс испарения влаги из отложений вместе с водорастворимыми веществами. Таким образом, на полу остается глинистая фракция, обогащенная нерастворимыми минералами, а содержание серосодержащих ионов значительно снижается.

Отмеченные лечебные свойства глинистых отложений полости обусловлены наличием силикатов с высокими сорбционными свойствами (смектит) и соединениями серы, такими как тиосульфат. Известно, что смектит и тиосульфат проявляют высокие сорбционные свойства и широко используются в медицине, в частности при отравлениях.

Как можно видеть в таблице 1, вторичные глинистые образования обогащены легким изотопом (-0.71 – $-2.75\Delta^{34}\text{S}\text{‰}$) по сравнению со значением $4.86\Delta^{34}\text{S}\text{‰}$ в пирите из пиритовой жилы.

Известно, что существует три изотопно-различных источника ^{34}S : сера мантийного происхождения со значениями 0 – 3‰ , сера морской воды со значением около $+20\text{‰}$ и сильно восстановленная (осадочная) сера с отрицательными значениями изотопного отношения [19].

Отрицательные значения, полученные для серы из глинистых отложений, подтверждают ее вторичное осадочное происхождение, но не дают возможности делать выводы о биогенном или абиогенном механизме формирования этих отложений. Как показано в работе [19], бактериальное окисление сульфидов в сульфаты не приводит к значительному фракционированию изотопов серы.

Выводы

Образцы отложений весьма гетерогенны, существующие подходы к изотопному анализу предполагают усреднение образцов методом смешивания нескольких образцов или работу с микроколичествами образца, у которого определен минеральный состав. При использовании первого подхода можно получить среднее значение, при использовании второго – значение изотопного состава точечной пробы, которая

может не отражать всего спектра изменений в изотопии образца, если речь идет о глинистых полиминеральных отложениях. В данном случае большое число повторностей измерений позволило выявить гетерогенность изотопного состава образцов, а, следовательно, говорить о том, что происходило неоднократно

ное введение серы в биогенные циклы и последовательное ее «облегчение».

Авторы благодарят аналитиков М. Н. Рубцову и Д. С. Суворову за выполненные анализы и Обухова М. за помощь в сборе образцов.

Таблица 1

Изотопный состав самородной серы и пирита во вмещающих породах и вторичных отложениях полости

Образец и место отбора	pH	$\Delta^{34}\text{S}\text{‰}$ среднее	$\Delta^{34}\text{S}\text{‰}$ медиана	Стандартное отклонение	Диапазон значений
Глина цвета маренго со стены в коренных породах, приурочена к выходу пиритовой жилы	2,8-3	-2,7	-2,5	5,03	+3,8...-12,0
Желтая глина в прожилках и нише на стене	4,8-5	-0,7	-1,4	4,19	+4,5...-7,4
Вмещающая порода на участке проявления синей глины в жиле на стене	5,0	+3,2	+3,7	2,6	+6,7...-0,5
Пирит из вмещающих пород	3-3,2	+4,9	+4,7	1,2	+6,6...+3,2

ЛИТЕРАТУРА

1. Мальцев, В. А. Минералы системы карстовых пещер Кап-Кутан (Юго-Восток Туркменистана) / В. А. Мальцев // Мир камня. – 1993. – Т. 2. – № 1. – С. 3–13.
 2. Базарова, Е. П. Роценитовая минерализация в пещере-руднике Кан-и-Гут (Кыргызстан) / Е. П. Базарова // Пятнадцатые всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. Под ред. С. С. Потапова. – М.: ИИИ УрО РАН, 2014. – С. 71–75.
 3. Первые результаты геохимического исследования рыхлых отложений пещер-рудника Кан-и-Гут (Средняя Азия) методом РФА с использованием синхротронного излучения / Е. П. Базарова, Ю. Н. Маркова, К. В. Золотарев [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – №3. – С. 109–112.
 4. Bazarova, E. P. New data on secondary minerals of Kan-I-Gut cave mine (Central Asia) / E. P. Bazarova, Yu. N. Markova // Proceedings of the 8th International Siberian Early Career GeoScientists Conference. IGM SB RAS, IPPG SB RAS, NSU: Novosibirsk. – 2016. – P. 137.
 5. Hill, C. Cave minerals of the world. / C. Hill, P. Forti // NSS, 1986. – 238 p.
 6. Microbiology and geochemistry in a hydrogen-sulphide-rich karst environment / L. D. Hose, A. N. Palmer, M. V. Palmer [et. al.] // Chemical Geology. – 2000. – Vol. 169. – №. 3. – С. 399–423.
 7. Morehouse, D. F. Cave development via sulfuric acid reaction. / D. F. Morehouse // Nation. Speleol. Soc. Bull. – 1968. – Vol. 30. – №1. – P. 1–10.
 8. Якуч, Л. Морфогенез карстовых областей. / Л. Якуч. – Москва: "Прогресс", 1979. – 388 с.
 9. Forti, P. The role of the sulfide-sulfate reaction in the speleogenesis. / P. Forti // Proc. of 1st Congress of FEALC. Ouro Preto. – Brasil., 1988. – P. 71–73.
 10. Ball, T. K. Speleogenesis in the limestone outcrop north of the South Wales Coalfield; the role of micro-organisms in the oxidation of sulfides and hydrocarbons. / T. K. Ball, J. C. Jones // Cave Science. – 1990. – Vol. 17. – №. 1, P. 3–8.
 11. Klimchuck, A. Speleogenesis in gypsum and geomicrobiological processes in the Miocene sequence of the Pre-Carpatian region / A. Klimchuck // Abst. of Int. Conference "Breakthrough in karst geomicrobiology and RedOx geochemistry". – Colorado Springs. Karst Water Ins., spec. pub. 1. – 1994. – P. 40–42.
 12. Симакина, А. А. Исследование лечебной голубой глины и лекарственных порошков на ее основе / А. А. Симакина, П. Г. Мизина, А. В. Волков // Фармация. – 2012. – №1. – С. 36–39.
 13. Микробные комплексы лечебных грязей озера Тинаки-1 / Н. А. Сальникова [и др.] // Почвоведение. – 2008. – №12. – С. 1475–1478.
 14. Перспективы освоения курортно-рекреационного потенциала Западной Сибири / Е. Ф. Левицкий [и др.] // Курортная медицина. – №1. – 2013. – С. 12–16.
 15. Геологический очерк Слюдянского района / Васильев [и др.] // http://klopotow.narod.ru/mindata/locathn/lrk_obl/sludyanka/ge_slud.html (дата обращения: 2.07.2017).
 16. Максимович, Г. А. Основы карстоведения. / Г. А. Максимович. – Пермь, 1963. – 480 с.
 17. Теория и практика химического анализа почв / Под редакцией Л. А. Воробьевой – М.: ГЕОС, 2006. – 400с.
 18. Практикум по микробиологии. / Под ред. А. И. Нетрусова // Издательский центр «Академия», 2005. – 602 с.
 19. Интерпретация геохимических данных: Учеб. пособие / Е. В. Скларов [и др.]. Под ред. Е. В. Скларова. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 288 с.
- Институт Земной коры Сибирское отделение РАН
Базарова Екатерина Петровна, младший научный сотрудник
лаборатории петрологии, геохимии и рудогенеза
E-mail: zmeika_23@mail.ru; Тел.: 8 (3952) 511-680
- Московский государственный университет имени
М. В. Ломоносова
Мазина Светлана Евгеньевна, старший научный сотрудник
лаборатории гетерогенных процессов
E-mail: conophytum@mail.ru; Тел.: 8 915 461 9446
- Institute of the Earth's Crust Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Bazarova E. P., Candidate of Geological and Mineralogical Sciences (Ph.D), Junior research fellow laboratory of Petrology, Geochemistry and Ore Genesis
E-mail: zmeika_23@mail.ru; Тел.: 8 (3952) 511-680
- Lomonosov Moscow State University
Mazina S. E., Candidate of Biological Sciences (Ph.D), Senior research fellow laboratory of Heterogeneous Processes
E-mail: conophytum@mail.ru; Тел.: 8 915 461 9446