

Литература

- Грабежев А.И., Широбокова Т.И. Новый тип серебро-медно-цинкового оруденения на Южном Урале // Доклады Академии наук СССР. 1991. Т. 318. № 5. С. 1191–1194.
- Кузнецов Н.С., Пужаков Б.А., Савельев В.Н. и др. Отчет о геологическом доизучении масштаба 1:50000 Полетаевской площади и общих поисках меди, полиметаллов, золота и других полезных ископаемых. Челябинск, 1995ф. 954 с.
- Масленников В.В., Зайков В.В. Метод рудно-фациального анализа в геологии колчеданных месторождений. Челябинск: ЮУрГУ. 2006. 224 с.
- Плотинская О.Ю., Грознова Е.О., Грабежев А.И., Новоселов К.А. Минералогия и условия формирования руд серебро-полиметаллического месторождения Биксизак (Южный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2010. Т. 52. № 5. С. 439–456.
- Плотинская О.Ю., Новоселов К.А., Зелтманн Р. Минералогия благородных металлов в рудах полиметаллического месторождения Биксизак (Южный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2020. Т. 62. № 6. С. 483–502.
- Серавкин И.Б., Сначев В.И. Стратиформные полиметаллические месторождения восточной провинции Южного Урала, Россия // Геология рудных месторождений. 2012. Т. 54. № 3. С. 253–265.
- Craig J.R. Ore-mineral textures and the tales they tell // Canadian Mineralogist. 2001. Vol. 39. P. 937–956.
- Plotinskaya O.Yu., Grabezhev A.I., Groznova E.O., Seltmann R., Lehmann B. The Late Paleozoic porphyry-epithermal spectrum of the Birgilda-Tomino ore cluster in the South Urals, Russia // Journal of Asian Earth Sciences. 2014. Vol. 79. P. 910-931.
- Sillitoe R. Porphyry copper systems // Economic Geology. 2010. Vol. 105. P. 3–41.

А.В. Малютина^{1,2}, Ю.О. Редин², А.А. Редина², В.П. Мокрушников²

¹ – Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

² – Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск
malyutina@igm.nsc.ru

Изотопный состав серы сульфидных руд Au-Cu-Fe скарнового Култуминского месторождения (Восточное Забайкалье)

Култуминское Au-Cu-Fe скарновое месторождение располагается в пределах Газимуровской металлогенической зоны в Восточном Забайкалье. Оруденение приурочено к Култуминскому массиву монцонит-порфиров, прорывающих отложения белетуйской (Vb1), быстринской (E₁bs) и ерниченской (E₁₋₂er) свит. Белетуйская свита сложена филлитами, гнейсами и песчаниками, быстринская – преимущественно, доломитами и доломитизированными известняками, а ерниченская – метаморфизованными алевролитами, филлитами, графитсодержащими сланцами с линзами известняков [Салихов, Груздев, 2013]. Месторождение включает три участка: Инженерный (северный), Преображенский (центральный) и Очуногдинский (южный) (рис.). На первых двух преобладают отложения быстринской и белетуйской свит, а на Очуногдинском участке – отложения ерниченской свиты. Сама интрузия имеет сложное строение, с многочисленными апофизами, что предполагает различную степень преобразования вмещающих пород.

Минеральный состав руд отличается на участках, однако тенденция смены парагенетических ассоциаций укладывается в рамки общей эволюции рудно-магматической системы: высокотемпературная пирит-арсенопиритовая ассоциация сменяется халькопирит-пирротиновой с золотом первых двух генераций и на завершающих этапах гидротермальной деятельности – полиметаллической с самородным золотом третьей генерации. Каждый парагенезис

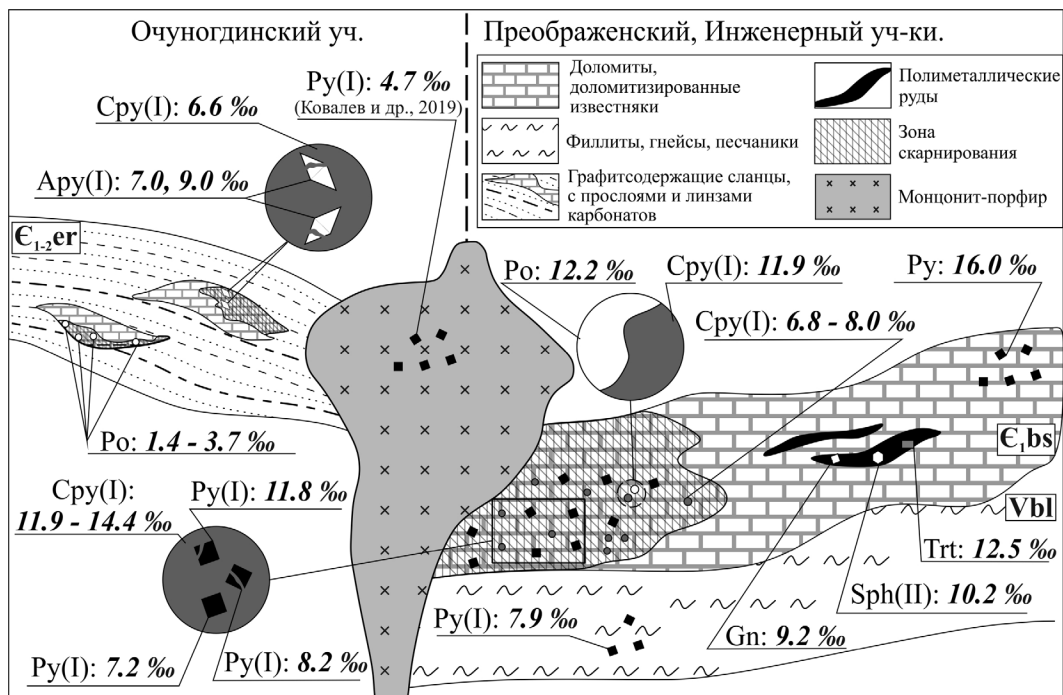


Рис. Изотопный состав серы сульфидов на месторождении Култума на участках Инженерный, Преображенский, Очуногдинский.

Py – пирит, Ару – арсенопирит, Сру – халькопирит, Po – пирротин, Sph – сфалерит, Gn – галенит, Trt – тетраэдрит; (I) – первая генерация, (II) – вторая генерация.

характеризуется своей температурой формирования и изотопными характеристиками серы в сульфидных минералах.

Изотопный состав серы определен на масс-спектрометре Delta Finnigan, анализируемый материал был представлен сульфидной монофракцией. Исследуемый рудный материал отбирался с учетом структурно-текстурных взаимоотношений минералов, позволяющих относить определенные сульфиды к тем или иным парагенетическим ассоциациям. Полученные нами данные позволили выявить некоторые закономерности распределения изотопов серы при рудоотложении. Проводились сопутствующие термометрические исследования синрудного кварца на микротермокамере Linkam TMS-600. По критериям [Реддер, 1987] отобраны первичные и псевдотворичные флюидные включения, по которым эмпирически установлены температуры гомогенизации ($T_{\text{гом}}$).

К наиболее высокотемпературной ($T_{\text{гом}}$ 400–440 °С) (пирит-арсенопиритовой) ассоциации относятся леллингит, арсенопирит, пирит и Co-Ni-минералы (аллоклазит, зигенит и др.). Для исследований были отобраны пирит с центрального (Преображенского) участка и арсенопирит с южного (Очуногдинского) участка.

Изотопный состав серы ($\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$) пирита для шести проб следующий: 7.2, 7.4, 7.9, 8.2, 11.0, 16.0 ‰. При этом проба с наиболее тяжелым изотопным составом (16.0 ‰) была отобрана из вмещающих известняков на значительном удалении от рудной зоны. Такое обогащение изотопом ^{34}S , вероятно, вызвано контаминацией осадочными сульфатами, которые часто слагают линзы и микровключения во вмещающих карбонатах. Измеренный изотопный состав серы низкотемпературного ангидрита (24.4–25.6 ‰) сопоставим с составом серы эвапоритов,

одновозрастных с вмещающими толщами (25–27 ‰ [Гриненко, Гриненко, 1974]). Арсенипит в ассоциации с ранним пиритом имеет сходный изотопный состав серы – 7–9 ‰.

Предшественники отмечали еще более легкий изотопный состав серы пирита, отобранного непосредственно из рудоносной интрузии (пиритизированного монзонит-порфира) – 4.7 ‰ [Ковалев и др., 2019] (рис.).

Иное соотношение изотопов характерно для серы среднетемпературной ($T_{\text{гом.}}$ 380–270 °С) парагенетической ассоциации, в которую формировались халькопирит, пирротин, сфалерит первой генерации, висмутин и самородное золото. Из этой ассоциации были изучены пирротин и халькопирит. Минералы Инженерного участка характеризуются изотопным составом серы 12.2 ‰ (пирротин) и 8.12 ‰ (среднее для халькопирита, $n = 5$, диапазон значений от 6.8 до 11.9 ‰). На Очуногдинском участке зафиксированы аномально низкие значения $\delta^{34}\text{S}$ для пирротина (1.4–3.7 ‰) из сплошной пирротиновой руды, залегающей в углисто-терригенных отложениях ерниченской свиты. Изотопный состав серы халькопирита составляет 6.6 ‰, что сходно с нижним значением на Инженерном участке (6.8 ‰). На Преображенском участке встречается халькопирит с аномально высокими значениями $\delta^{34}\text{S}$ 12.2–14.4 ‰.

На Инженерном и Преображенском участках сульфиды среднетемпературной стадии характеризуются более тяжелым изотопным составом серы. В паре пирротин-халькопирит (Инженерный участок) отмечается изотопный сдвиг, выраженный в закономерном понижении $\delta^{34}\text{S}$ от пирротина к халькопириту. Это явление обусловлено фракционированием изотопов серы при равновесной кристаллизации этих минералов на фоне снижения температуры [Sakai, 1968]. Общая картина изотопного сдвига в сингенетических сульфидах выглядит как закономерное уменьшение содержания изотопа ^{34}S в ряду молибденит, пирит, сфалерит > пирротин > халькопирит > борнит > ковеллин > галенит > халькозин > стибнит > висмутин [Sakai, 1968]. Подобное распределение изотопов серы свидетельствует о близодновременном отложении сульфидов при равновесных условиях.

Аномально низкие значения $\delta^{34}\text{S}$ пирротина на Очуногдинском участке, вероятно, вызваны контаминацией рудного раствора осадочными сульфидами, ассоциирующими с прослоями углистого вещества вмещающей терригенной рамы.

Следующий, еще более низкотемпературный ($T_{\text{гом.}}$ 270–320 °С), полиметаллический парагенезис представлен сфалеритом, халькопиритом второй генерации, галенитом, тетраэдритом и, в зависимости от участка месторождения, в эту ассоциацию еще могут входить буланжерит, бурнонит, кубанит, пирротин второй генерации и самородное золото третьей генерации.

В пределах этой ассоциации, как и в предыдущем случае, наблюдается обогащение сульфидов тяжелым изотопом по сравнению с предыдущей ассоциацией. Значения $\delta^{34}\text{S}$ равные 12.3, 10.6 и 9.2 ‰ в тетраэдрите, сфалерите и галените (Преображенский участок), соответственно, исключают возможность кристаллизации данных минералов из раствора с теми же физико-химическими характеристиками, что имел рудообразующий раствор предыдущего температурного парагенезиса. То есть в рудообразующей системе произошла смена физико-химических параметров, приведшая к обогащению сульфидов полиметаллической ассоциации тяжелым изотопом серы. Тем не менее, в данной ассоциации имеет место изотопный сдвиг в паре сфалерит-галенит, что подтверждает их кристаллизацию в рамках одного парагенезиса. Попытка применить эту пару в качестве геотермометра дала слишком завышенную температуру (422 °С) их равновесной кристаллизации, что не соответствует температурам образования полиметаллических ассоциаций. Причиной этому, вероятно, является то, что исследуемый материал для каждого минерала был отобран из разных скважин, находящихся на значительном удалении (400 м) друг от друга, и, как следствие, физико-химические параметры рудообразующей среды для одной и той же ассоциации могли отличаться на разных

участках. Это может быть обусловлено сложным строением самой интрузии, неоднородностью состава вмещающих пород и, как следствие, разной степенью контаминации рудных растворов вмещающим веществом, смешения с метеорными и метаморфогенными водами и т. д.

Температура, рассчитанная в паре сфалерит-галенит, оказалась, в среднем, на 130 °С выше температуры, полученной по флюидным включениям. Поскольку минеральные пары могут давать геологически приемлемые температуры до тех пор, пока эти два минерала формируются в равновесии с материнскими растворами, однородными по температуре и химическим характеристикам (например, $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$, рН и $f(\text{O}_2)$) [Rye, Ohmoto, 1974], это позволяет с большей вероятностью предположить, что минералы формировались в разных условиях или из совершенно разных растворов.

Таким образом, исследования изотопного состава серы сульфидов различных парагенетических ассоциаций, выделенных на основе структурно-текстурных взаимоотношений минералов, выявили следующие закономерности распределения изотопов серы при рудоотложении:

– наиболее ранние генерации сульфидов, приуроченные к ассоциациям сульфидизированного монзонит-порфира и пирит-арсенопиритовой ассоциации, характеризуются умеренно отяжеленным составом серы, который был свойственен рудным флюидам на начальных стадиях рудогенеза и, вероятно, наиболее приближен к общему составу серы интрузии на момент внедрения;

– на месторождении отмечена общая тенденция к увеличению содержания тяжелого изотопа серы в сульфидных минералах от ранних парагенетических ассоциаций к поздним, однако между тремя участками отмечены существенные различия в изотопном составе серы сульфидов, что, вероятно, объясняется локальными структурными факторами, повлиявшими на физико-химические параметры рудообразующих растворов. При этом, в пределах каждого отдельного участка также сохраняется тенденция сдвига изотопного состава минералов в сторону больших значений $\delta^{34}\text{S}$ от более высокотемпературных ассоциаций к более низкотемпературным. Это, в свою очередь, также подтверждает невозможность образования данных температурных парагенезисов вследствие эволюции рудного флюида, обусловленной только лишь снижением температуры в ходе рудоотложения.

Закономерное обогащение сульфидов каждой последующей генерации тяжелым изотопом параллельно отражает увеличение содержания изотопа ^{34}S в сульфидах по направлению от внутренних зон экзоконтакта к внешним. Это можно объяснить, во-первых, возрастанием величины рН рудных растворов в том же направлении. При миграции растворов от внутренних зон к внешним происходит сокращение ореола гидротермально-метасоматически измененных пород и увеличение количества неизмененных карбонатов. При взаимодействии с вмещающими карбонатами (особенно с доломитами) рН растворов повышается. Поскольку увеличение рН способствует перераспределению соотношений форм серы в растворе и, как следствие, обогащению $\text{H}_2\text{S}_{\text{водн}}$ изотопом ^{34}S , кристаллизующиеся в таких условиях сульфиды будут изотопно-тяжелее по сравнению с более высокотемпературными сульфидами внутренних зон. Во-вторых, утяжелению изотопного состава серы, очевидно, способствовала контаминация рудных растворов осадочными сульфатами.

Литература

- Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 456 с.
Ковалев К.Р., Калинин Ю.А., Туркина О.М., Гимон В.О., Абрамов Б.Н. Култуминское золото-медно-железо-скарновое месторождение (Восточное Забайкалье, Россия): петрохимические особенности магматизма и процессы рудообразования // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 6. С. 749–771.

Реддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1987. Т. 1. 360 с.

Салихов В.С., Груздев Р.М. Геолого-структурные особенности Култуминского гранитоидного массива (юго-восточное Забайкалье) // Вестник Забайкальского государственного университета. 2013. № 6 (97). С. 48–55.

Rye R.O., Ohmoto H. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis // Economic Geology. 1974. Vol. 69. P. 826–842.

Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes // Geochemical Journal. 1968. Vol. 2. P. 29–49.

В.Д. Бровченко¹, М.В. Меркулова², Й. Ситтнер^{2,3}, А.Д. Ренно³

¹ – Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрографии и геохимии РАН, г. Москва
valeriiabrovchenko@gmail.com

² – Гентский университет, г. Гент

³ – Институт Гельмгольца по технологии ресурсов, г. Фрайберг

Форма нахождения Pd в минералах норильских руд по данным рентгеновской спектроскопии поглощения

На сегодняшний день Pd, один из наиболее дорогостоящих критических металлов, широко применяется в автомобильной, электронной и химической промышленности. Россия является лидером по добыче Pd, основная часть запасов которого сосредоточена в месторождениях Норильско-Талнахского рудного узла. В рудах магматических Cu-Ni-ЭПГ месторождений сосуществуют две основные формы нахождения Pd: 1) в собственных минералах, 2) в качестве примеси в пентландите. Наиболее распространенными минералами Pd Норильских месторождений являются атоakit, брэггит, высокоцит, паоловит, котульскит, соболевскит и т. д.; Pd также встречается в минералах платины [Sluzhenikin, 2011]. Как правило, они образуют редкие зерна размером до 50 мкм, часто в сростании с другими минералами платиновой группы (МПГ).

Другим важным носителем Pd в природе является пентландит. В рудах J-M рифа месторождения Стиллуотер (США) его содержание в пентландите достигает 9.8 мас. %. По данным [Li, Ripley, 2006] столь значительное обогащение Pd происходило не при первичном магматическом процессе, а при гидротермальной ремобилизации минералов Pd и последующем обогащении пентландита. Однако существование в рудах ортомагматических ассоциаций не измененного пентландита с содержанием Pd до 4 мас. % [Li, Ripley, 2006], говорит в пользу первичного обогащения сульфидного расплава, из которого образовались руды J-M рифа.

В природно-закаленных ортомагматических сульфидных рудах г. Рудной месторождения Норильск 1 содержание Pd в пентландите достигает 4.62 мас. %. Палладий, как и другие элементы, характеризуется гетерогенным распределением среди образцов, а также зональным обогащением на контактах отдельных зерен. Коэффициент распределения Pd между моносульфидным твердым раствором и промежуточным твердым раствором (D(MSS/ISS)) варьирует от ~0.1 до $\sim 1 \times 10^{-3}$ [Liu, Brenan, 2015]. Характер гетерогенности концентраций Pd в контактовом пентландите согласуется с коэффициентами распределения: содержание Pd в пентландите увеличивается от границы с MSS к границе с ISS, что указывает на его перитектическое происхождение путем реакции раннего MSS с остаточной жидкостью [Kitakaze et al., 2016], а также подтверждает, что обогащение Pd происходило в супрасолидусных условиях.