

Е. В. Белогуб, К. А. Новоселов, В. А. Яковлева, Б. Спиро

ГИПЕРГЕННЫЕ СУЛЬФИДЫ ЗАПАДНО-ОЗЕРНОГО МЕДНО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (БАШКОРТОСТАН)

E. V. Belogub, C. A. Novoselov, V. A. Yakovleva, B. Spiro

SUPERGENE SULPHIDES FROM ZAPADNO-OZERNOYE COPPER MASSIVE SULPHIDE DEPOSIT (BASHKORTOSTAN)

Supergene sulphides as collomorphic pyrite, galena, galena-iordanite, tetrahedrite and pyrrhotite-like mineral were discovered in specific subzone of supergene profil of Zapadno-Ozernoye copper massive sulphide deposit. These subzone is represented by sulphide-baryte-quartz sands, associated with lenses of native sulphur and located above the residual pyrite sands but under clear quartz sands belonging to leaching zone. This subsone has the characteristic composition of accessory minerals including timannite, iordanite, ferroselite, native gold. The isotope composition of secondary sulphides more light (from -8.1 till -17.2 ‰ δS^{34}) than ones of primary sulphides (from $+2.0$ ‰ till $+3.2$ ‰ δS^{34} for this ore region). The formation of this subzone was under reductive acid condition during highing ground water level with high bacterial activity. This work is granted by RFBR (№ 98-05-64819), INTAS (№ 96-1699).

В зонах окисления колчеданных месторождений выделяются сульфидсодержащие подзоны: вторичного медного обогащения и пиритовых, кварц-пиритовых сыпучек. Типоморфными минералами для первой являются ковеллин, халькозин, дигенит, джарлеит, замещающие первичные сульфиды, для последней — тонкозернистый реликтовый пирит [8, 9]. Изучение гипергенного профиля Западно-Озерного месторождения показало, что минералогическое разнообразие сульфидов и их позиция в зоне окисления гораздо более разнообразны, чем это принято традиционно.

Западно-Озерное колчеданное месторождение расположено на западном фланге Узельгинского рудного поля (Восточно-Магнитогорская палеоостровная дуга среднедевонского возраста) и приурочено к вулканической постройке центрального типа. На месторождении выявлено 15 колчеданных рудных тел, расположенных на двух рудоносных уровнях. Слепое V рудное тело, над которым развита золотоносная зона окисления, залегает среди

субвулканических андезитов в тектонически ослабленной зоне. В плане залежь имеет эллипсовидную форму. В поперечных разрезах она характеризуется каплевидной морфологией с широкой холмообразной верхней частью и зауженной нижней, которая определяется разрывной тектоникой, ограничивающей рудное тело. Глубина залегания кровли рудного тела 30—50 м от дневной поверхности. Вмещающие породы представлены, в основном, андезитовыми порфиритами, с меньшим распространением риолит-порфиров и риолитов, вулканокластических пород, миндалекаменных базальтов. Контролирующее значение, как для колчеданных руд, так и для золотоносной зоны окисления, имеет субмеридиональное тело риолитовых порфиров.

Для V рудного тела выделяются пиритовые колломорфные и халькопирит-сфалерит-пиритовые массивные руды. В незначительных количествах присутствуют блеклая руда, галенит и барит. В рудах отмечаются значительные содержания селена (до 516 г/т), повышенные содержания мышьяка и относительно низкие — меди, золота, серебра [3].

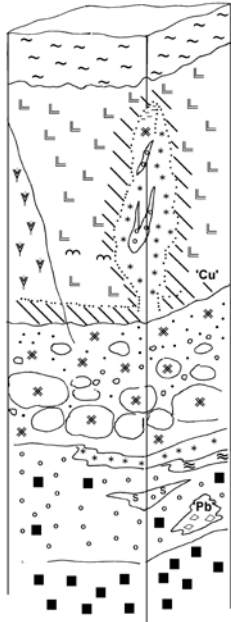
В 1998 г. месторождение золотоносных окисленных руд обрабатывалось открытым способом фирмой «Башкирская золотодобывающая компания».

Зона окисления сульфидных руд локализована в площадной коре выветривания вулканических пород кислого и среднего состава. В целом ее форма чашеобразная: «стенки» чаши выполнены железняками, ожелезненными дезинтегрированными породами, дно — пиритовыми сыпучками, кварцевыми сыпучками с гипергенными сульфидами и «железной шляпой». Внутри «чаша» заполнена глинистыми адиагностичными породами. Морфология зоны окисления и связанного с ней рудного тела золотоносных пород в общем подчиняется структуре месторождения — в плане зона окисления вытянута вдоль субмеридионального тела риолитов [10]. В бортах карьера отмечены две удаленные зоны сернокислотных изменений, приуроченных к тектоническим нарушениям.

В строении гипергенного профиля выделяются следующие, неравномерно развитые подзоны (снизу вверх): пиритовые сыпучки — кварцевая корка с новообразованными сульфосолями и пиритом — кварцево-сульфидные сыпучки с прослоями и линзами самородной серы — кварцевые и кварц-баритовые сыпучки — бедантитовые охры и ярозитизированные вулканыты с линзами, прожилками каолинизированного опала — бурые железняки и ожелезненные вулканыты (табл. 1) [2]. Типоморфной особенно-

Таблица 1

Гипергенная зональность Западно-Озерного месторождения.



	Описание	Минеральный состав
505	Почвенно-растительный слой: болотно-луговые почвы. Суглинки коричневые, над зонами инфильтрации красные.	Смектиты, серицит, каолинит, гипс, гетит.
500	Кора выветривания вулканических пород: в различной степени выветрелые андезитовые порфириты и андези-базальты, кварцевые риолиты, вулканокластические породы. В зонах удаленной инфильтрации: кварцевые сыпучки с мучнистой текстурой, железняки и интенсивно-ожелезненные породы, массивные выбеленные аповулканические породы, сульфатизированные вулканыты.	Полевой шпат (альбит), ромбический пироксен, моноклинный пироксен, роговая обманка (реликты), кварц, хлорит, опал, каолинит, смектит, серицит, мусковит, эпидот. Рудокласты: пирит, халькопирит, ковеллин. В нижней части – опаловые прожилки в вулканитах, примазки карбонатов меди. Зоны удаленной инфильтрации: кварц, гетит, ярозит, бедантит (?), натроалунит, серицит, каолинит, барит, пирит.
485	Бурые железняки инфильтрационного типа: крупновалунчатые, щебенистые массивные кавернозные и охристые.	Гетит, гематит, кварц, барит, ярозит, бедантит, пирит.
480	Бедантитовые охры и ярозитизированные вулканыты с линзами, прожилками каолинизированного опала.	Ярозит, бедантит, кварц, халцедон, гематит, гетит, алунит.
480	Глинисто-песчанистые охры и аповулканытовые сульфатизированные породы зеленого цвета с бедантитом.	Кварц, смектиты, бедантит, ярозит, барит, гетит.
480	Сульфидно-кварцевые сыпучки (сыпучки или плотные породы с массивной, полосчатой текстурой), линзами баритовых и серных сыпучек.	Кварц, пирит, барит, галенит, галенит-иорданит, церуссит, ковеллин, тиманнит, ферроселит, золото, нестехиометричные сульфиды железа, α -сера, селен.
475	Пиритовые сыпучки мучнистой текстуры. В верхней части перекрыты маломощной кварцевой коркой с тетраэдритом.	Пирит, кварц, тетраэдрит.

стью кварцево-сульфидных сыпучек являются гипергенные сульфиды, их структурные аналоги, самородные элементы.

Кварцево-сульфидные сыпучки выделяются по темному – черному, серому, вишнево-бурому цвету и сильному сернистому запаху. Они образуют тела сложной морфологии, в целом повторяющие холмообразную форму тела реликтовых пиритовых сыпучек зоны выщелачивания. Однако, верхняя граница этих образований неровная, апофизная, с глубоким внедрением во вмещающие вулканические породы. Текстуры пород пятнистые, прожилковые, полосчатые, концентрически-полосчатые, подобные структурам колец Лизеганга. Часто текстура сульфидно-кварцевых сыпучек наследует текстуру вулканических пород, по которым она развита. Минералогический состав сульфидно-кварцевых сыпучек варьирует в широких границах. Основу породы составляет мелкокристаллический кварц с подчиненным содержанием барита. Вторичные сульфиды присутствуют от первых до десятков процентов и представлены, в основном, колломорфным пиритом. На некоторых участках преобладающей сульфидной фазой является галенит, тетраэдрит, недиагностированные сульфосоли, содержащие свинец.

При детальном исследовании минерального состава тонкозернистых сыпучих продуктов окисления методами электронной микроскопии (аналитик В. А. Котляров, ИМин УрО РАН), рентгеновской дифракции, качественных микрохимических реакций, а также микрозондированием (аналитик А. Р. Нестеров, СПбГУ) был выявлен ряд гипергенных сульфидов и близких к ним соединений.

Наиболее распространенным вторичным сульфидом является *пирит*. Структура его выделений в сульфидно-кварцевых сыпучках колломорфная, реже встречаются корродированные реликтовые зерна. На рентгенограммах присутствуют четкие отражения, соответствующие пириту. Результаты микрозондового анализа рассчитываются на стехиометрическую формулу пирита. Совместно с колломорфным пиритом определено самородное золото.

Многочисленные попытки определения сульфидных фаз в черных высокодисперсных охрах привели к диагностике в них помимо пирита *нестехиометричных сульфидов*, близких по составу к пирротину, содержащему примеси серебра, мышьяка, селена, иногда – свинца, сурьмы. Электронномикроскопическое исследование с применением энергодисперсионного анализа показывает довольно широкое распространение сульфидов такого состава с варьирующим содержанием примесных элементов. Эти минералы образуют ото-

рочки, тонкие каймы вокруг колломорфных выделений пирита. Микронзондовый анализ одного из выделений рассчитывается на формулу $\text{Fe}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}(\text{S}_{0.86}\text{Se}_{0.07}\text{Sb}_{0.05}\text{As}_{0.02})$

Галенит обнаружен в сажистых черных кварц-содержащих сыпучках, представленных весьма тонкозернистым материалом с сильным сернистым запахом. Идентификация подтверждается рентгенографически, микрохимически, энергодисперсионными спектрами. Кристаллы удлиненно-призматического габитуса нарастают на колломорфный пирит, по результатам микронзондового анализа представлены промежуточным членом ряда галенит-иорданит с общей формулой PbS_xAs_y и варьирующими соотношениями между серой и мышьяком. Ранее в зоне окисления месторождения Брокен-Хилл [12] был описан гипергенный галенит в иной позиции.

Недиагностированные мышьяк- и свинецсодержащие минералы, дифрактометрически близкие к сульфосолям, присутствуют в темно-серых аповулканических породах.

Тетраэдрит диагностирован рентгенографически и оптически в составе кварцевой корки, перекрывающей пиритовую сыпучку. Представлен редкой вкрапленностью в кварце, размер выделений 0.00п мм.

Ферроселит определен при электронно-микроскопическом изучении минералов шлихового концентрата сульфидно-кварцевых сыпучек. Образует вросстки неправильной формы и удлиненные выделения на пирите, величиной не более 5 мкм, прерывистые каймы по его периферии. Результаты анализа рассчитываются на формулу $\text{Fe}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$.

Тиманнит HgSe диагностирован в сростаниях с пиритом и ферроселитом в шлиховом концентрате кварц-пиритовых сыпучек. Размеры выделений не превышают 0.5 мкм. Формула, рассчитанная на сумму катионов $(\text{Hg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{Se}$.

Ковеллин и **халькозин** описаны в отчете по детальной разведке месторождения золотоносных бурых железняков [10] в составе окисленных сульфидных руд, которые карьером вскрыты не были. Ковеллин отмечен как продукт изменения халькопирита. Халькозин развивается по сфалериту с тонкой вкрапленностью халькопирита.

Изотопный состав серы в подзоне кварц-сульфидных сыпучек в значительной мере истощен в отношении изотопа S^{34} (табл. 2).

Средние значения δS^{34} сульфидов для месторождений Верхнеуральского района колеблются от +2.0 (Узельгинское месторождение) до +3.2 ‰ (Озерное месторождение) [7]. Состав

**Изотопный состав серы зоны окисления Западно-Озерного
месторождения**

№	Номер образца	Позиция в гипергенном профиле	Описание	δS^{34} , ‰
1	3018-3	Пиритовая сыпучка	Однородный с/з пирит	+2.8
2	3018-3-1	Кварцевая корка в кровле пиритовой сыпучки	С/з кварц с незначительной примесью пирита и тетраэдрита	-1.6
3	3015-3	Верхняя часть зоны кварц-сульфидных сыпучек	Кварцевая сыпучка алого цвета с галенитом	-12.2
4	3015-5-2	Лимонит-ярозитовая зона	Существенно кварцевые породы с примесью лимонита и бедантита	+0.8
5	3015-5-5	Верхняя часть зоны кварц-сульфидных сыпучек	Иссиня-черные сыпучки кварц-галенитового состава	-17.2
6	3015-1	Зона кварц-сульфидных сыпучек	Плотные полосчатые апоандезитовые кварцевые породы с гипергенными сульфидами	-8.1
7	18+17/379№ 3	То же	То же	-15.1
8	3016-6	Ксенолит сульфидных руд в вулканитах	Пиритовые руды	+0.8
9	3015-10	Слои самородной серы в зоне кварц-сульфидных сыпучек	Самородная сера	+3.5
10	3015-9	Баритовый разбуриваемый прожилок в зоне кварц-сульфидных сыпучек	Барит к/з белый	+18.4
11	9038-38-2	Серая кварц-баритовая сыпучка	Барит с/з серый	+13.1

Примечание: анализы выполнены в изотопной лаборатории Британской геологической службы (NERC Isotope Geosciences Laboratory, Keyworth, Великобритания) с использованием масс-спектрометра VG ISOGAS SIRA 10 с постоянным магнитом, аналитик Б. Спиро.

серы из пиритовых сыпучек, которые являются реликтами первичных руд в зоне окисления (+2.8 ‰), соответствует среднему для месторождений Верхнеуральского района. Сера сульфидных руд из ксенолита в андезитах более легкая с $\delta S^{34} = +0.8$ ‰ (табл. 2).

Новообразованные сульфиды из кварц-сульфидных сыпучек резко обеднены тяжелым изотопом серы. Значение δS^{34} для

них варьирует от -8.1 до -17.2 ‰. Изотопный состав самородной серы ($\delta S^{34} = +3.5$ ‰) свидетельствует о том, что ее образование происходило не за счет окисления гипергенных сульфидов. Кварц-сульфат-лимонитовые породы зоны наследуют изотопный состав серы первичных сульфидов. Баритовые сыпучки относительно гипогенного барита обеднены тяжелым изотопом серы.

Принято считать, что фракционирование изотопов серы в гипергенном процессе не имеет сколько-нибудь значительных масштабов. Действительно, результаты исследования серосодержащих минералов Гайского [6], Блявинского [4], Александринского [1] месторождений показывают, что продукты гипергенеза руд характеризуются, в целом, унаследованным изотопным составом. Вторичные сульфиды Западно-Озерного месторождения на 10 — 20 ‰ обеднены тяжелым изотопом серы по сравнению с первичными. Возможным объяснением низких значений δS^{34} и их большой дисперсии является бактериальная редукция сульфат-иона в условиях закрытой в отношении SO_4^{2-} системы [5, 11]. Положение линз самородной серы внутри сульфидно-кварцевых сыпучек и несколько утяжеленный изотопный состав фиксируют накопление тяжелой серы.

Кристаллизация сульфидов, в частности пирита, пирротина, галенита, требует специфических восстановительных условий среды, которые могли реализоваться при подъеме уровня грунтовых вод с образованием застойной области при высокой бактериальной активности. Данная гипотеза подтверждается инфильтрационным характером распространения новообразованных сульфидов в выщелоченных апоандезитах, колломорфными формами их выделений и изотопным составом серы.

Работы выполнены при поддержке РФФИ (проект 98-05-64819), INTAS (проект 96-1699). Авторы благодарны коллективу Башкирской золотодобывающей компании за содействие в проведении полевых работах.

Литература

1. *Беленькая Ю. А.* Изотопный состав серы, углерода и кислорода руд Александринского колчеданного месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-98. Руды и генезис месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 78—82.
2. *Белозуб Е. В., Новоселов К. А., Козлов В. В., Купцов И. Б., Яковлева В. А.* Золотосодержащие окисленные руды Западно-Озерного медноколчеданного месторождения (Башкортостан) // Проблемы геологии и разведки месторождений золота, извлечения благородных металлов из

руд и отходов производства. Материалы международной науч.-техн. конференции. Екатеринбург. 1999.

3. *Гаврилов В. А., Скуратов В. Н., Исмагилов М. И.* Структура и условия локализации Западно-Озерного колчеданного рудопоявления // Докл. АН СССР. Сер. геологич. 1984. Т. 1. С. 161—164.

4. *Герман-Русакова Л. Д.* Миграция элементов в зоне окисления Блявинского медноколчеданного месторождения на Южном Урале // Труды института геологии рудных месторождений. Москва: АН СССР, 1962. 128 с.

5. *Гриненко В. А., Гриненко Л. Н.* Геохимия изотопов серы. М.: Наука. 1974. 274 с.

6. *Зайков В. В., Лейн А. Ю.* Изотопия серы в минералах зоны гипергенеза Гайского медно-колчеданного месторождения (Южный Урал) // Уральский минералогический сборник № 8. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 177—184.

7. Медноколчеданные месторождения Урала: условия формирования / В. А. Прокин, И. Б. Серавкин, Ф. П. Буслаев и др. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. 312 с.

8. *Сергеев Н. Б., Бугельский Ю. Ю., Кузнецова О. Ю.* Распределение золота в зоне окисления колчеданных месторождений Урала: влияние состава первичных руд и климата // Геология рудных месторождений, 1996. Т. 38. № 4. С. 321—333.

9. *Смирнов С. С.* Зона окисления сульфидных месторождений. Ленинград: АН СССР, 1955. 332 с.

10. *Сурин С. В., Крылатов В. А., Кучильдин К. Х.* Детальная разведка залежи бурых железняков Западно-Озерного медноколчеданного месторождения. Отчет о результатах геологоразведочных работ за 1991—97 гг. Учалы: 1997 (фондовая).

11. Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. Springer, 1997. 202 p.

12. *Lawrence L. J., Rafter T. A.* Sulfur isotope distribution in sulfides and sulfates from Broken Hill South, New South Wales // Economic Geology, 1962. Vol. 57. P. 217—225.