

В. И. Попова

**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ЭЛЕМЕНТОВ В  
АРСЕНОПИРИТЕ, СФАЛЕРИТЕ, СТАННИНЕ И  
ГАЛЕНИТЕ ИЗ РУД ТИГРИНОГО ВОЛЬФРАМ-  
ОЛОВЯННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

V. I. POPOVA. ISOTOPIC COMPOSITION OF THE  
ELEMENTS IN ARSENOPYRITE, SPHALERITE,  
STANNITE, GALENA AND CASSITERITE FROM ORES  
OF TIGRINOE TUNGSTEN-TIN DEPOSIT

The minerals of early paragenesis from rich in sulfides cassiterite-kalispär-quartz veinlet from 930 m horizon (adit N6) have been examined. It is established distinction in isotopic composition of different minerals and zonal-sectoral distribution of some isotopes in arsenopyrite, suggesting that isotopes fractionate was under mineral formation.

В штокверковых рудах Тигриногo месторождения (Сихотэ-Алинь) сульфиды образуют различные парагенезисы в серии последовательных минеральных прожилков [4]. Изотопный состав элементов исследован в арсенопирите, сфалерите, станнине и галените из богатого сульфидами касситерит-калишпат-кварцевого прожилка с горизонта 930 м штольни № 6 (с 328 м по стволу); полевой шпат локализован в центре прожилка и почти полностью замещен каолинитом.

Кристаллы арсенопирита (рис. 1, а) величиной до 1—2 см немного уплощены по  $\{010\}$  и огранены призмой  $n\{101\}$  и пинакоидом  $b\{010\}$  с линейной вертикальной штриховкой в комбинации с микрогранями  $г\{140\}$ , поэтому грани призмы  $n$  имеют форму трапеции; на них проявлена блочная скульптура такой же формы. С арсенопиритом в сроста-

нии (с индукционными гранями совместного одновременно-го роста) отмечены калишпат (адуляровидные псевдоромбоэдрические кристаллики), кварц призматический с соотношением размеров  $c/a$  около 4, черно-коричневый железистый сфалерит, станнин и галенит. Сфалерит и станнин содержат мельчайшие вростки друг друга, а также халькопирита. На поверхности граней кристаллов арсенопирита развита эпигенетическая тонкая пленка палыгорскита, а в агрегате каолинита (в центре прожилка) встречаются мельчайшие иголки буланжерита.

Для исследования кристалл арсенопирита распилен по  $(\bar{1}01)$  через середину грани  $n$  (рис. 1). Одна половина его подвергнута нейтронно-активационной радиографии [5], и каких-либо существенных неоднородностей (не считая включений других минералов) не выявлено; только периферическая зона  $\langle 101 \rangle$  мощностью около 1.5 мм отличается чуть большей наведенной активностью и  $\beta$ -излучением. Другая (необлучавшаяся) часть кристалла исследована методом безэталонной лазерной масс-спектрометрии на приборе ЭМАЛ-2 в Московском инженерно-физическом институте (МИФИ); характеристика метода в применении к

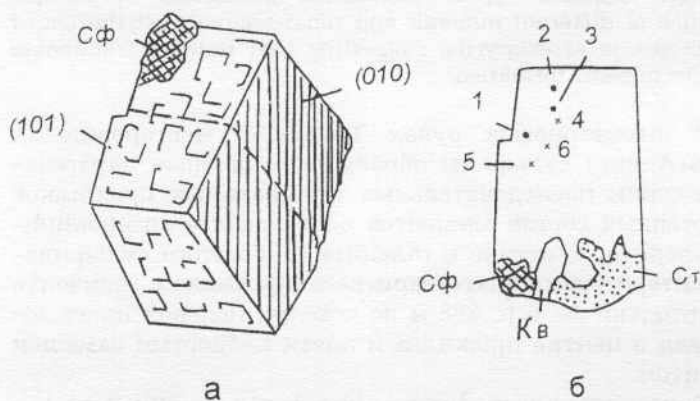


Рис. 1. Форма кристалла арсенопирита (а) и расположение в сечении  $(\bar{1}01)$  участков анализа (б): 1—3 — арсенопирит (1 —  $\langle 010 \rangle$ , 2,3 —  $\langle 101 \rangle$ ), 4 — станнин, 5 — сфалерит, 6 — галенит. Сф — сфалерит, Ст — станнин, Кв — кварц. Увеличение 2.

природным кристаллам изложена в ряде публикаций [2; 7; и др.]. Масс-спектры получены в краевой зоне  $\langle 010 \rangle$  арсенопирита и в двух зонах  $\langle 101 \rangle$ , а также в близрасположенных включениях (вростках) станнина, сфалерита и галенита (рис. 1, табл. 1). При сопоставлении результатов в качестве «стандартных» использованы справочные данные [8].

В арсенопирите краевая зона пирамиды роста  $\langle 101 \rangle$  заметно обогащена тяжелыми изотопами серы: показатели фракционирования (отношение измеренного содержания к «стандарту») для  $^{33}\text{S}$  4.07, для  $^{34}\text{S}$  4.51 (анализ 2). Обе пирамиды роста —  $\langle 010 \rangle$  и  $\langle 101 \rangle$  — в краевой зоне характеризуются повышенными содержаниями тяжелых изотопов железа. В предыдущей (средней) зоне  $\langle 101 \rangle$ , напротив, содержания изотопов близки «стандартным», за исключением более высокого содержания  $^{54}\text{Fe}$  (анализ 3). Изотопный состав сурьмы в разных участках кристалла арсенопирита почти одинаков со слабопроявленным «утяжелением» в средней зоне  $\langle 101 \rangle$ .

Станнин характеризуется повышенными содержаниями тяжелых изотопов серы и железа и пониженным —  $^{114}\text{Sn}$  (анализ 4). В сфалерите больше «легкого»  $^{54}\text{Fe}$  и тяжелых изотопов цинка. Галенит отличается высоким содержанием  $^{33}\text{S}$  и пониженным —  $^{34}\text{S}$ , а также малым содержанием  $^{204}\text{Pb}$  при увеличенном  $^{206}\text{Pb}$  (измеренное соотношение  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 25.20$  по сравнению со «стандартным» 15.94). Серебро в галените по составу близко «стандарту». В масс-спектре галенита проявлены слабые линии изотопов олова (вероятно, за счет микровключений касситерита); изотопный состав его отличается от состава олова в станнине заметным дефицитом  $^{120}\text{Sn}$  и увеличением  $^{122}\text{Sn}$  и  $^{124}\text{Sn}$  (сходные данные получены для касситерита из других месторождений [6]).

Исследованные минералы характеризуют относительно ранний парагенезис рудоотложения; минеральные фазы и участки анализа по расположению в кристалле арсенопирита образуют последовательность в зонах роста (от ранних к более поздним): 6 (галенит) — 5 (сфалерит) — 4 (станнин) — 3 (средняя зона  $\langle 101 \rangle$  арсенопирита) — 2, 1 (краевые зоны  $\langle 101 \rangle$  и  $\langle 010 \rangle$  арсенопирита). В этой последовательности, например,  $\delta^{34}\text{S}$  изменяется от малых отрицательных величин ( $-0.88$  и  $-0.89$  ‰ в галените и

Таблица 1

Изотопный состав элементов в арсенопирите (1-3), стannине (4), сфалерите (5) и галените (6) из руд Тигриного месторождения

| Изотопы           | Распространенность<br>% отн. [8] | Содержание, % отн. |       |       |       |       |       |
|-------------------|----------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                   |                                  | 1                  | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
| <sup>32</sup> S   | 95.01                            | 93.69              | 77.84 | 95.04 | 88.31 | 95.20 | 89.07 |
| <sup>33</sup> S   | 0.76                             | 0.75               | 3.10  | 0.74  | 2.47  | 0.93  | 7.31  |
| <sup>34</sup> S   | 4.22                             | 5.46               | 19.05 | 4.21  | 9.20  | 3.85  | 3.61  |
| <sup>54</sup> Fe  | 5.82                             | 6.64               | 9.59  | 7.38  | 6.61  | 8.37  |       |
| <sup>56</sup> Fe  | 91.66                            | 89.81              | 85.20 | 89.78 | 89.47 | 88.69 |       |
| <sup>57</sup> Fe  | 2.19                             | 3.10               | 3.64  | 2.53  | 3.25  | 2.55  |       |
| <sup>58</sup> Fe  | 0.33                             | 0.44               | 1.58  | 0.30  | 0.66  | 0.39  |       |
| <sup>63</sup> Cu  | 69.09                            |                    |       |       | 65.12 | 61.06 |       |
| <sup>65</sup> Cu  | 30.91                            |                    |       |       | 34.88 | 38.94 |       |
| <sup>64</sup> Zn  | 48.89                            |                    |       |       | 50.42 | 44.03 |       |
| <sup>66</sup> Zn  | 27.81                            |                    |       |       | 28.78 | 26.94 |       |
| <sup>67</sup> Zn  | 4.11                             |                    |       |       | 4.42  | 5.42  |       |
| <sup>68</sup> Zn  | 18.57                            |                    |       |       | 15.75 | 22.19 |       |
| <sup>70</sup> Zn  | 0.62                             |                    |       |       | 0.62  | 1.42  |       |
| <sup>107</sup> Ag | 51.35                            |                    |       |       |       |       | 52.01 |
| <sup>109</sup> Ag | 48.65                            |                    |       |       |       |       | 47.99 |
| <sup>112</sup> Sn | 0.96                             |                    |       |       | 1.22  |       |       |
| <sup>114</sup> Sn | 0.66                             |                    |       |       | 0.51  |       |       |
| <sup>115</sup> Sn | 0.35                             |                    |       |       | 1.12  |       |       |
| <sup>116</sup> Sn | 14.30                            |                    |       |       | 17.29 |       | 14.49 |
| <sup>117</sup> Sn | 7.61                             |                    |       |       | 6.65  |       | 10.31 |
| <sup>118</sup> Sn | 24.03                            |                    |       |       | 23.50 |       | 20.38 |
| <sup>119</sup> Sn | 8.58                             |                    |       |       | 9.16  |       | 10.73 |
| <sup>120</sup> Sn | 32.85                            |                    |       |       | 29.86 |       | 25.41 |
| <sup>122</sup> Sn | 4.72                             |                    |       |       | 5.05  |       | 8.10  |
| <sup>124</sup> Sn | 5.94                             |                    |       |       | 10.01 |       | 8.60  |
| <sup>121</sup> Sb | 57.25                            | 55.80              | 53.34 | 52.20 |       |       |       |
| <sup>123</sup> Sb | 42.75                            | 44.20              | 46.66 | 47.80 |       |       |       |
| <sup>204</sup> Pb | 1.48                             |                    |       |       |       |       | 1.12  |
| <sup>206</sup> Pb | 23.60                            |                    |       |       |       |       | 28.23 |
| <sup>207</sup> Pb | 22.60                            |                    |       |       |       |       | 23.63 |
| <sup>208</sup> Pb | 52.30                            |                    |       |       |       |       | 47.02 |

Примечание. Зоны роста арсенопирита: 1 – краевая  $\langle 010 \rangle$ , 2 – краевая  $\langle 101 \rangle$ , 3 –  $\langle 101 \rangle$  средняя (2 мм от края). ЭМАЛ-2 с лазером ИЛТИ-203, аналитики В. Т. Тимошин, М. М. Потапов, МИФИ. Относительная погрешность менее 10 % (для содержаний выше 10 % отн.) и увеличивается до 15–18 % отн. (для малых содержаний).

сфалерите) до аномальных положительных в станнине (+13.45 ‰) и особенно в краевой зоне <101> арсенопирита (+45.10 ‰), отражая изотопную неравновесность процесса кристаллизации руд, что ранее отмечал Н. С. Бортников [1] в месторождениях золота и полиметаллов. Изотопный состав железа в последовательных минеральных фазах (участках их анализа) меняется волнообразно: облегчение (сфалерит) — утяжеление (станнин) — облегчение (арсенопирит, средняя зона) — утяжеление (арсенопирит, краевая зона). Грани призмы {101} обычно характеризуются электронной проводимостью либо меньшими положительными величинами коэффициента термоэдс ( $\alpha_{\text{тэдс}}$ ) при дырочном типе проводимости [3] по сравнению с гранями призмы {130}. Возможно, что на тип проводимости и величину тэдс оказывают влияние и отличия изотопного состава в пирамиде роста <101> (с большей долей тяжелых изотопов серы и железа).

Проведенные исследования изотопного состава элементов в сульфидах Тигриного месторождения показали, что:

— разные минералы одного парагенезиса характеризуются различиями изотопного состава ряда элементов;

— в кристалле арсенопирита (минерале-хозяине) выявлена изотопная зональность и секториальность состава с аномальными характеристиками краевой зоны призмы {101};

— различие соотношений ряда изотопов в разных минеральных фазах и в разных зонах и пирамидах роста кристалла арсенопирита указывает на фракционирование изотопов при формировании руд Тигриного месторождения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-05-14048).

## Литература

1. Бортников Н. С. Парагенетический анализ минеральных ассоциаций в рудах гидротермальных месторождений цветных и благородных металлов // Автореф. дисс... доктора геол.-минерал. наук/М.: ИГЕМ, 1995, 54 с.

2. Быковский Ю. А., Тимошин В. Т., Лаптев И. Д., Попова В.И. Исследование зональности и секториальности природных кристаллов методом лазерной масс-спектрометрии // *Высокочистые вещества*, 1987, № 1, с. 218—223.
3. Попов В. А. Диссимметрия термоэлектрических свойств арсенопирита // *Минералы месторождений и зон техногенеза рудных районов Урала*. Свердловск: УрО АН СССР, 1990, с. 45—49.
4. Попов В. А., Попова В. И. Методика и результаты минералогического картирования вольфрам-оловянного месторождения Тигриное (Приморье). Екатеринбург: Наука, Уральское отделение, 1992. 92 с.
5. Попова В. И. Основы метода нейтронно-активационной радиографии минералов. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 61 с.
6. Попова В. И., Тимошин В. Т. О зонально-секториальном распределении стабильных изотопов олова в касситерите из россыпи р. Мерек (Хабаровский край) // *Минералогия рудных районов Дальнего Востока*. Владивосток: ДВО АН СССР, 1987, с. 25—37.
7. Попова В. И., Тимошин В. Т. Изотопные неоднородности виллоита (Якутия) // *Уральский минералогический сборник*, № 4. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995, с. 29—40.
8. Чупахин М. С., Крючкова О. И., Рамендик Г. И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М.: Атомиздат, 1972. 222 с.