

В. В. Зайков, А. Ю. Лейн

ИЗОТОПИЯ СЕРЫ В МИНЕРАЛАХ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА ГАЙСКОГО МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

V. V. Zaykov, A. Yu. Lein

ISOTOPIY OF SULPHUR IN THE MINERALS OF HYPERGENE ZONE OF THE GAY COPPER- MASSIVE SULPHIDE DEPOSIT (SOUTH URALS)

The isotope composition of sulphur in sulphates, sulphides and of element sulphur from products of continental hypergenesis of the Gay copper-massive sulphide deposit has been discussed. Gypsum and melanterite from veinlets in the zone of secondary sulphide enrichment inherit isotope composition of initial sulphides sulphur and have a narrow range of values $\delta^{34}\text{S}$ from -0.1 up to -0.2 ‰. The complex fractionation processes are peculiar to a leaching zone. It was found that there were two stages in formation of sulphuric horizon: the first proceeded in aerobic conditions, the second – under the conditions of limited aeration. In the oxidized zone the reduction sulphur compounds don't meet any more and the sulphur of jarosite is slightly enriched in a heavy isotope ($\delta^{34}\text{S} = -1.8$ ‰). The gypsum roses from neogenic many-coloured clays, overlapping the deposit, were generated with participation of sulphate-ions of meteoric waters ($\delta^{34}\text{S}$ varies from $+6.9$ up to $+8.2$ ‰).

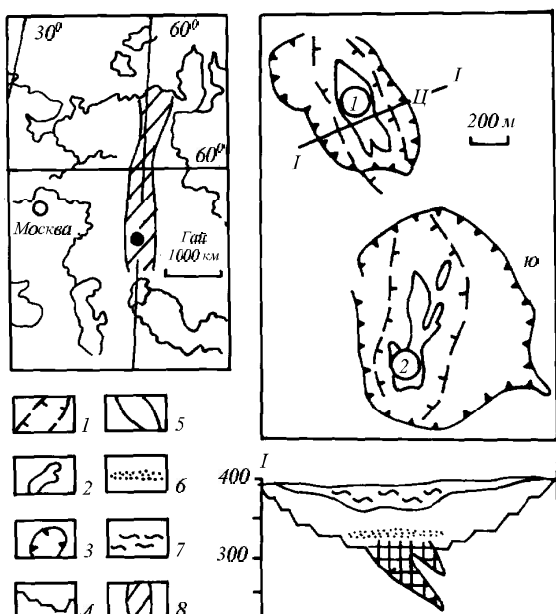
Изотопный состав сульфидной серы колчеданных месторождений Урала изучен достаточно детально [3, 4, 8—10]. Установлены общие тенденции изменения изотопов серы на различных рудных полях. Средние значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов из руд месторождений, локализованных в риолит-базальтовых комплексах Южного Урала, лежат в пределах -2.6 — $+3.2$ ‰. На этом основании и с учетом геологических данных был сделан вывод о гидротермальном источнике серы в сульфидных рудах. Вместе с тем, континентальные гипергенные процессы, широко развитые на уральских месторождениях, с изотопно-геохимической позиции изучены недостаточно. Цель работы — изучение изотопного состава минералов, содержащих серу, для установления стадийности и механизма континентальных гипергенных процессов на примере Гайского месторождения [9, 11].

Материалы и методы

Материал для исследований собран в 1988—1993 гг. при документации Центрального и Южного карьеров (рис. 1). В первом отработывалась серноколчеданная залежь № 2, во втором — медно-цинково-колчеданная залежь № 5. Изотопный состав серы определялся на масс-спектрометре МИ-1201В, оснащенный трехканальной системой напуска СНГ-3. Подготовку образцов к анализу проводили по методу, опубликованному в работе [2]. Точность определений ± 0.5 ‰.

Рис. 1. Схема размещения продуктов окисления в Центральном (Ц) и Южном (Ю) карьерах Гайского месторождения:

1 — контур зоны окисления; 2 — контуры колчеданных залежей на горизонтах 310—320 м; 3 — контуры карьеров; 4 — профиль карьера на разрезе; 5 — массивные колчеданные руды; 6 — горизонт серно-кварцевых сыпучек; 7 — неогеновые пестроцветные глины; 8 — географическое положение Уральского складчатого пояса. Цифры в кружках — положение проб: 1 — 215-1, 376-А, — 0, -3, -4, -В, -8; 2 — 186, 186-1



В вертикальном разрезе продуктов гипергенеза выделены следующие зоны: полного окисления, выщелачивания (кварцевых, кварц-серных, пирит-кварц-серных, пиритовых сыпучек), вторичного сульфидного обогащения [5, 12, 13]. Положение проб в разрезе иллюстрируется рис. 2.

Пирит массивных руд охарактеризован пробами 186 и 376 (табл.). Первая взята в Южном карьере из серноколчеданной линзы мощностью около 40 м. Пирит разнокристаллический, кавернозный, с щетками кристаллов пентагондодекаэдрического габитуса. Проба 376 взята в Центральном карьере из среднекристаллических однородных руд.

Пирит зоны выщелачивания отобран в Центральном карьере из прослоя, сложенного кристаллами пентагондодекаэдрического и кубического габитуса, с преобладающими размерами 1—2 мм. Мощность прослоя 3—10 см. Параметры элементарной ячейки, определенные Н. П. Брагиным на УРС-60 (камера РКЭ), находятся в пределах 5.4170—5.4174 Å для всех видов форм.

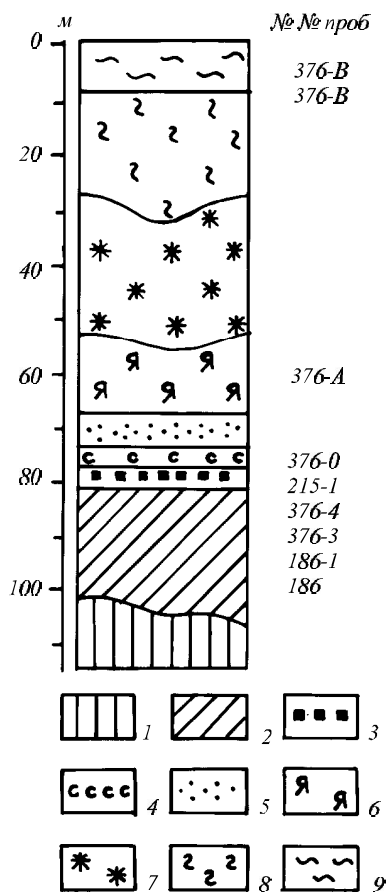


Рис. 2. Схематический разрез зоны гипергенеза колчеданных залежей Гайского месторождения [5].

1 — массивные колчеданные руды; 2 — зона вторичного сульфидного обогащения с жилами и гнездами гипса и мелантерита; 3 — пиритовая сыпучка; 4 — серный горизонт; 5 — кварцевая сыпучка; 6 — ярозитовая сыпучка; 7 — горизонт гематитовых охр; 8 — горизонт гетита; 9 — неогеновые пестроцветные глины.

Гипс пробы 186-1 (Южный карьер) выполняет полости размером 1—3 см среди пиритовых руд (проба 186). Гипс пластинчатый, прозрачный.

Мелантерит в пробе 376-4 (Центральный карьер) образует прожилки мощностью 5—10 см среди массивных пиритовых руд в 20 м ниже уровня подзоны выщелачивания. Мелантерит синезеленого цвета, диагностирован по оптическим данным и рентгено-фазовому анализу.

Сера (проба 376-0) слагает тонкокристаллические агрегаты желтого и зеленовато-желтого цвета. По рентгеноструктурным данным, сера представлена ромбической модификацией.

Ярозит пробы 376-A отобран из горизонта ярозитовых сыпучек в нижней части зоны окисления. Выделения минерала представлены сростками кристалликов размером 0.1—0.01 мм. По химическому составу ярозит относится к калиевой разновидности (содержание K_2O 6.61—7.56 %, Na_2O 0.50—0.98 %).

Гипс (пробы 376-B и 376-8) отобран из «гипсовых роз» в неогеновых отложениях в районе Центрального карьера. Цвет гипса желтовато-розовый из-за примеси глинистого вещества.

Результаты и их обсуждение

Изотопный состав минералов, содержащих серу, приведен в таблице. Значения $\delta^{34}S$ серы пирита массивных руд ($\delta^{34}S = 1.4$ ‰ обр. 186) близки к значениям $\delta^{34}S$ для колчеданных руд месторождения, полученным ранее [3, 4, 9—11]. Такой же изотопный состав имеет пирит из зоны вторичного сульфидного обогащения (обр. 376-3, 215-1, табл.). Сульфаты из прожилков и гнезд в этой зоне (обр. 186-1 и 376-4, табл.) наследуют изотопный состав массивных сульфидов. Сходные данные были получены И. А. Богушем с соавторами при изучении изотопии сульфатов Худеского месторождения на Кавказе [1].

Наиболее сложные и динамичные процессы длительное время протекали в зоне выщелачивания. Ценную информацию о них дает анализ изотопного состава минералов подзоны самородной серы. Изотопное облегчение элементной серы (табл., обр. 376-0) на фоне изотопного обогащения серы гипса, по сравнению с исходным пиритом, может свидетельствовать о двух этапах в формировании серного горизонта: первый этап протекал в аэробных условиях и привел к окислению сульфидов, подкислению растворов, частичному выносу железа и формированию сульфатных растворов с $\delta^{34}S = 0.0$ ‰; второй этап характеризовался смешанными аэробно-анаэробными условиями при затрудненной аэрации. Обстановка способствовала бактериальному восстановлению сульфат-иона растворов с образованием изотопно-легких вторичных метастабильных сульфидных минералов ($\delta^{34}S Fe_{n-2} =$ от -5 до -6 ‰) и изотопно-утяжеленного

сульфата. Частичный размыв перекрывающих пород или латеральное перемещение метеорных вод приводило к окислению метастабильных сульфидов до элементарной серы, с сохранением значений $\delta^{34}\text{S} = -5.5\text{‰}$, поскольку при химическом и бактериальном окислении восстановленных соединений не происходило фракционирование стабильных изотопов серы.

Таблица

Изотопный состав серы в минералах зоны гипергенеза Гайского месторождения

№ п/п	№ обр	Зона	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$, ‰
1	186	массивные руды	пирит	-1.4
2	186-1	зона вторичного сульфидного обогащения	гипс из прожилков	-0.2
3	376-3	зона вторичного сульфидного обогащения	пирит	-2.9
4	376-4	зона вторичного сульфидного обогащения	мелантерит	-0.1
5	215-1	зона выщелачивания, подзона пирит-серно-кварцевых сыпучек	пирит	-2.2
6	376-0	зона выщелачивания, подзона самородной серы	элементарная сера пирит	-5.5 0.0
7	376-A	зона окисления, кварц-ярозитовая подзона	гипс и др. сульфаты ярозит из «сыпучки» пирит	+3.9 1.8 0.0
8	376-8	неогеновые глины	«гипсовые розы»	+6.9
9	376-B	неогеновые глины	«гипсовые розы»	+8.2

Следует сказать, что пирит-кварцевые зоны, — характерный элемент современных гидротермальных сульфидных залежей на дне океана, формирующихся на завершающих стадиях гидротермального процесса [6]. Выщелачивание сульфидов из пирит-кварцевых отложений приводит к формированию кварцевых «сыпучек». Часть сульфидов может при этом сохраниться.

В подзоне ярозитовой «сыпучки» восстановленные соединения серы уже не встречаются, а сульфатная сера ярозита несколько обогащена тяжелым изотопом $\delta^{34}\text{S}$ по сравнению с серой сульфатов, образованных при окислении сульфидов. Вероятная причина этого — процессы бактериального фракционирования изотопов.

«Гипсовые розы» из неогеновых пестроцветных глин, перекрывающих бурые железняки, не связаны напрямую с гипергенными процессами преобразования сульфидной залежи. «Гипсовые розы», подобные изученным, повсеместно встречаются в почвах аридных территорий и формируются при участии сульфат-иона метеорных вод. Значения $\delta^{34}\text{S}$ серы сульфат-иона метеорных вод варьируют от +3 ‰ до +10 ‰ [6, 14]. Изотопный состав серы «гипсовых роз» из неогеновых глин в районе Гайского месторождения укладывается в эти пределы (см. табл., обр. 376-B и 376-8). Об участии метеорных вод в образовании «гипсовых роз» говорят также полученные авторами значения $\delta^{18}\text{O}$ сульфата, равные +5.5 и 6.1 ‰ соответственно.

Таким образом, цикл серы, берущий начало при высокотемпературном гидротермальном процессе выщелачивания базальтов и риолитов, завершается в зоне образования ярозита в результате длительного процесса эрозионного вывода рудного тела на земную поверхность и интенсивных гипергенных преобразований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и INTAS (проект 1699).

Литература

1. Бозуш И. А., Веселовский Н. В., Коновалов Г. С., Рабинович А. Л. Вариации изотопного состава серы сульфатов зоны окисления Худесского медноколчеданного месторождения // Доклады АН СССР, 1973. Том 211, № 1. С. 201—203.
2. Волков И. И., Жабина Н. Н. Методы определения различных соединений серы в морских осадках // Химический анализ морских осадков. М: Наука, 1980. С. 5—27.
3. Гриненко Л. Н. Изотопный состав серы сульфидов медноколчеданного месторождения Сибай // Геология рудных месторождений. 1963. № 4. С. 86—100.
4. Гриненко В. А., Гриненко Л. Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука. 1974. 274 с.

5. *Зайков В. В., Сергеев Н. Б.* Зона гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал) // Геология рудных месторождений. 1993. № 4. С. 320—332.
6. *Лейн А. Ю., Гальченко В. Ф., Павлова Г. А., Пименов Н. В.* Биогеохимические процессы в районе активного гидротермального поля в рифтовой зоне ТАГ // Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики. М.: Наука. 1993. С. 113—147.
7. *Лейн А. Ю., Матросов А. Г., Самаркин В. А., Иванов М. В.* О происхождении целестина и самородной серы в отложениях акчагыла Западной Туркмении // Литология и полезные ископаемые, 1978. № 1. С. 68—81.
8. *Малахов А. А., Денисенко Е. А., Засухин Г. Н. и др.* Изотопный состав серы из некоторых медноколчеданных месторождений Южного Урала // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1973. Ч. 102, вып. 1. С. 32—42.
9. Медноколчеданные месторождения Урала. Геологическое строение. Свердловск: УрО АН СССР. 1988. 240 с.
10. Медноколчеданные месторождения Урала. Условия формирования. Екатеринбург: УрО РАН. 1992. 307 с.
11. *Пишеничный Г. Н.* Гайское медноколчеданное месторождение. М.: Наука. 1975. 187 с.
12. *Сергеев Н. Б., Зайков В. В., Лапутина И. П., Трофимов О. В.* Золото и серебро в зоне гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал) // Геология рудных месторождений. 1994. № 2. С. 169—183.
13. *Чумаева Н. А.* Вторичная минералого-геохимическая зональность медноколчеданных месторождений Южного Урала // Геохимические поиски рудных месторождений. М.: Недра. 1972. С. 151—157.
14. Stable isotopes: Natural and anthropogenic Sulphur in the Environment [Eds *H. R. Krouse a. V. A. Grinenko*]. SCOPE 43 John Wiley a Sous Chichester, 1991, 440 p.