

УДК 552.086

ТИПОМОРФИЗМ СУЛЬФИДОВ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УГАХАН (БАЙКАЛО-ПАТОМСКОЕ НАГОРЬЕ)

© 2022 г. Ю. И. Тарасова^{1,2,*}, А. Е. Будяк^{1,2}, член-корреспондент РАН Н. А. Горячев^{1,3},
А. В. Игнатьев⁴, Т. А. Веливецкая⁴, А. В. Блинов^{1,2}, Е. М. Горячева³

Поступило 15.11.2021 г.

После доработки 01.12.2021 г.

Принято к публикации 02.12.2021 г.

Представлены результаты изучения изотопных, геохимических и ТЭДС-свойств различных генераций пирита и пирротина месторождения Угахан Бодайбинского района Иркутской области. Установлены различия состава примесей. Ранние пириты (ру-I; -II) характеризуются наличием примесей Ni, Co, Cr и Au, электронным типом проводимости и значениями $\delta^{34}\text{S} \sim +5.6\%$, ру-III характеризуется снижением количества Ni, Co и Cr, с возрастанием As, дырочным типом проводимости, $\delta^{34}\text{S}$ от +8.6 – до +9.1%. Пострудные ру-IV и ру-IV_Q характеризуются минимальными концентрациями примесей, электронным типом проводимости и изотопно более легкой серой ($\delta^{34}\text{S} \leq +3.8\%$).

Ключевые слова: Байкальская горная область, неопротерозой, золоторудное месторождение, пирит, генерации, ТЭДС, $\delta^{34}\text{S}$

DOI: 10.31857/S2686739722030136

Одним из направлений изучения генезиса рудных объектов является исследование типоморфизма минералов как источника генетической информации [1, 2]. В статье приводятся первые результаты изучения типоморфных геохимических и изотопных характеристик и термоэлектрических свойств пирита и пирротина месторождения Угахан как главных минералов-индикаторов разных стадий формирования месторождения.

Месторождение Угахан расположено в Верхне-Угаханской антиклинали северного фланга Бодайбинского синклинория и локализовано в терригенных отложениях бужуихтинской свиты (рис. 1). Рудные тела локализованы в верхней подсвите бужуихтинской свиты, в толще полевошпатово-кварцевых песчаников, чередующихся с алевролитами и углеродистыми филлитовыми

сланцами. Они имеют пластообразную форму, субсогласное залегание с вмещающими породами, полого падают на С–СВ под углами 15° – 30° и располагаются ярусно на контакте литологически разных пород – пелитовой и песчанистой. Длина рудных тел по простиранию доходит до 4 км, а по падению до 600 м. Рудные тела выделяются по результатам опробования, содержание Au варьирует от 0.2 до 13.74 г/т. Минерализация представлена пиритом и пирротинном, в меньшей степени распространены халькопирит, галенит, сфалерит, минералы группы сульфосолей и аллоклазит. Главный минерал руд пирит представлен четырьмя морфогенетическими разновидностями.

Данное исследование проведено на изучении 27 образцов из керна месторождения Угахан. Содержания редких элементов в сульфидах были изучены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и лазерной абляцией (LA) в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ на квадрупольном масс-спектрометре ThermoXSeries 2 с лазерной приставкой NWR UP-213. Термоэлектрическая движущая сила (ТЭДС) определялась в СВКНИИ ДВО РАН на приборном комплексе, разработанном на основе опубликованных данных [3, 4]. Изотопный анализ S выполнен в ЦКП ДВГИ ДВО РАН, лаборатория стабильных изотопов с использованием фемтосекундного комплекса лазерной абляции NWR Femto [5, 6]. Соотношение изотопов серы измеряли на массах 127 ($^{32}\text{S}^{5+}$) и

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

²Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

³Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило, Дальневосточное отделение Российской академии наук, Магадан, Россия

⁴Дальневосточный геологический институт, Дальневосточное отделение Российской академии наук, Владивосток, Россия

*E-mail: j.tarasova84@yandex.ru

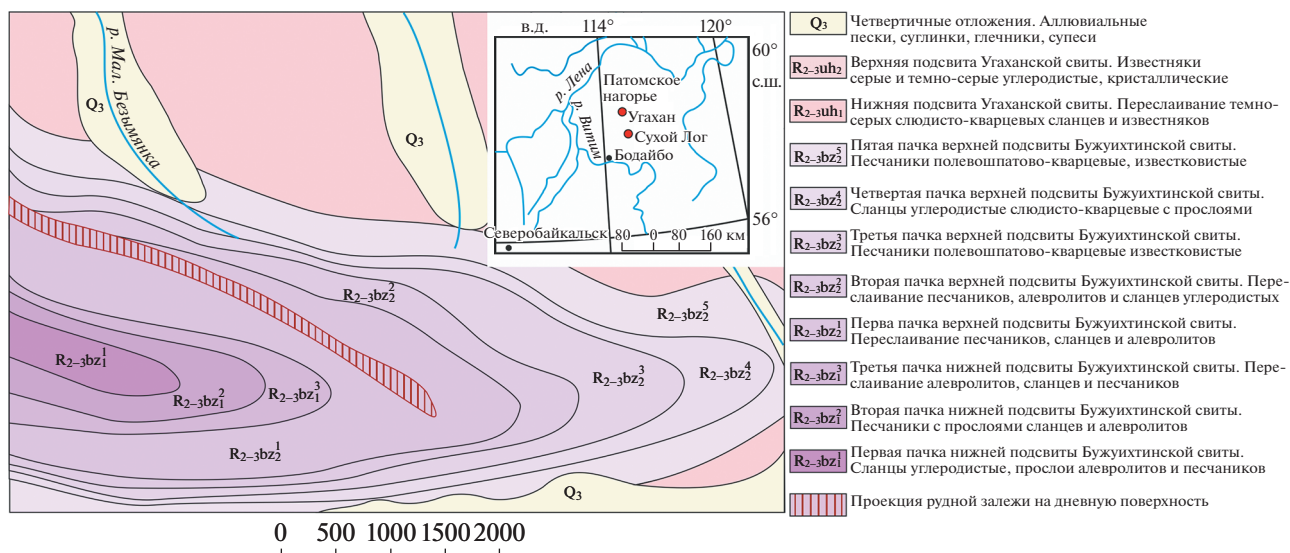


Рис. 1. Схематическая карта месторождения Угахан.

129 (³⁴SF⁵⁺) на масс-спектрометре MAT-253 (“Thermo Fisher Scientific”, Germany).

В результате исследований под оптическим микроскопом с применением диагностического травления пирита и пирротина, концентрированными азотной и соляной кислотами соответственно, установлено, что наиболее ранними разновидностями являются пирит-I и II, по которым развивается пирротин с последующим наложением главной продуктивной ассоциации с пиритом-III (рис. 2). Заключительный этап формирования месторождения характеризуется синхронным появлением пострудного пирита-IV рудных тел, и пирита наложенных кварцевых жил.

Ру-I представлен редкими фрамбоидальными зернами размером до 160 мкм, рассеянными во вмещающих породах и среди более поздних агрегатов пирита. В качестве примеси в них отмечаются Ni, Co, Cr, As и Au (табл. 1). Важной особенностью данной генерации является наличие золота в виде нанофаз без образования собственной минеральной формы.

Ру-II представлен редкими мелкими кубическими кристаллами, как в виде рассеянной вкрапленности, так и в виде реликтов в составе более поздних агрегатов пирита, которые аналогично ру-I обогащены Ni, Co, Cr, As и Au.

Пирротин (po) образуется при замещении, часто псевдоморфном, ранних разновидностей пи-

Таблица 1. Состав примесей в пирите (py) и марказите (mrc) месторождения Угахан по данным ЛА-ИСП-МС (ppm)

Минерал	Co	Ni	Cr	As	Au
py-I (4)	$\frac{72.6}{61.3-97.1}$	$\frac{62.36}{5.7-106}$	$\frac{18.2}{1.7-44.3}$	$\frac{1396}{1120-1820}$	$\frac{0.17}{0.1-0.24}$
py-II (4)	$\frac{131.3}{4.3-217}$	$\frac{44.7}{22.7-61.9}$	$\frac{56.7}{13.9-126}$	$\frac{1362}{679-1926}$	$\frac{0.19}{0.08-0.44}$
mrc (5)	—	—	—	$\frac{1859}{1492-2120}$	—
py-III (7)	$\frac{5.12}{3.26-7.8}$	—	—	$\frac{1912}{1107-2947}$	—
py-IV (4)	—	—	—	$\frac{191}{181-194}$	—

Примечание: “—” — ниже предела обнаружения, в скобках кол-во анализов; Числитель — усредненное значение содержаний, знаменатель — минимальное и максимальное значения содержаний.

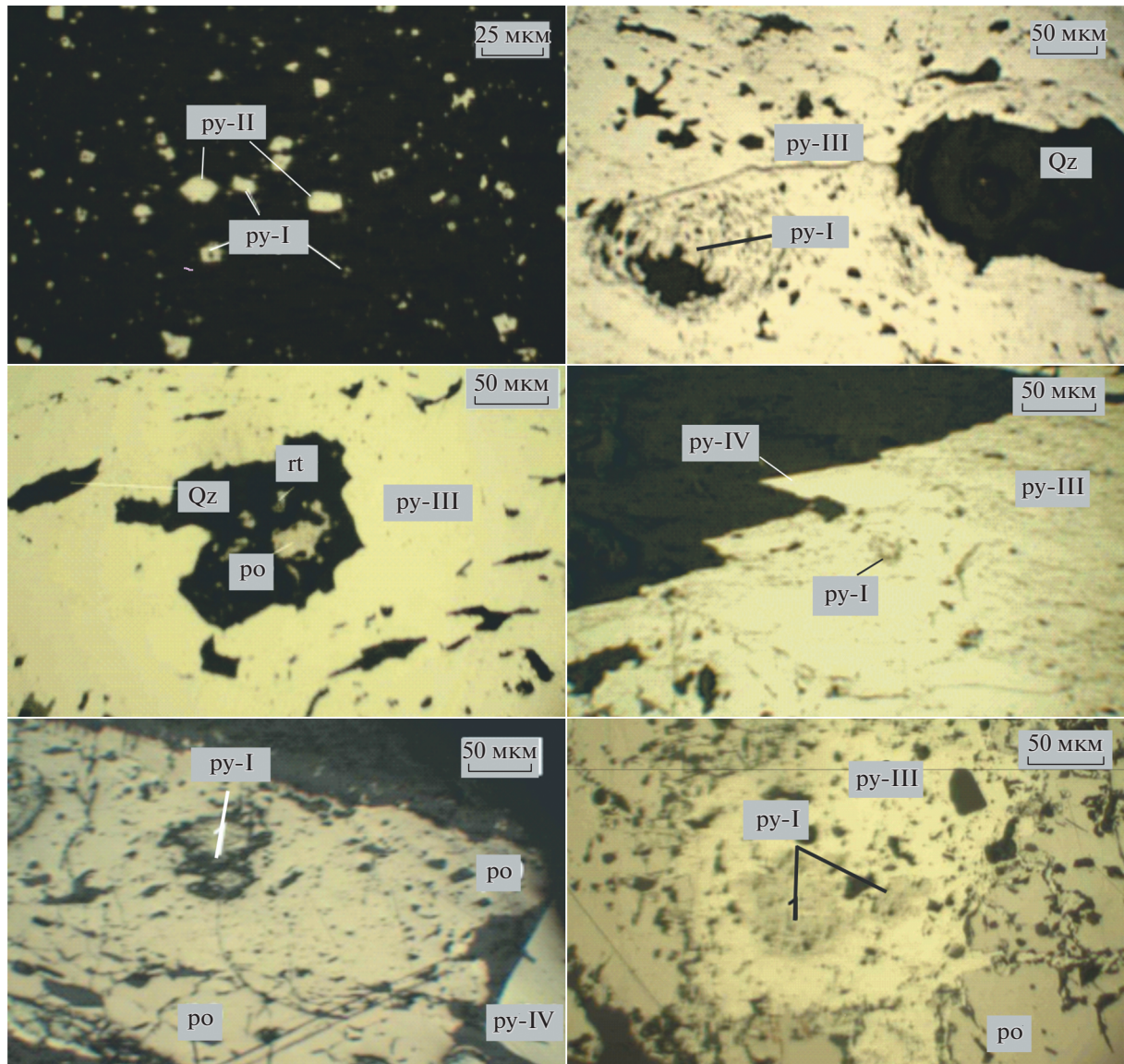


Рис. 2. Морфологические разновидности пирита месторождения Угахан.

рита. Нашими исследованиями примесей в пирротине не установлено.

Марказит (mrc) на месторождении Угахан развивается по пирротину перед формированием ру-III (ру-III). Марказит образует каймы небольшой мощности, развивается по трещинам в пирротине. По химическому составу марказит близок к более позднему ру-III. В качестве примеси установлен As до 1859 г/т.

Ру-III встречается гораздо чаще, чем пириты ранних генераций. Наиболее распространен в контурах рудных тел и является главным минералом на месторождении Угахан. По химическому составу ру-III более высокожелезистый относительно ру-I; -II. Для него характерно небольшое количество примеси Ni и Co, и заметна примесь

As (табл. 1). С этой генерацией пирита тесно ассоциирует самородное золото, локализованное в трещинах, пустотах и других дефектах в нем. Кроме самородного золота ру-III ассоциирует с халькопиритом, галенитом, сфалеритом, аллоклазитом и минералами группы сульфоселей.

Пирит-IV представлен крупными идиоморфными кристаллами размером до 4 см. Он распространен как в контуре рудных тел месторождения, так и далеко за его пределами. При диагностическом травлении в нем выявляются контуры агрегатов ру-III, редко ру-I; -II. Предположительно в это же время были сформированы кварцевые жилы с идиоморфными кристаллами пирита-IV_Q, рассекающие рудные тела в разных направлениях. Пирит-IV и пирит-IV_Q отличаются

Таблица 2. Результаты изучения ТЭДС пирита и пирротина месторождения Угахан

№ п/п	Минерал	мкв/град	№ п/п	Минерал	мкв/град
1	Pу-III	+258...+324	7	Pу -IV	-66...-136
2	Pу -I, -II	-98...-136	8	Pу -IV	-43
3	Po	+15	9	Pу -IV	-34...-158
4	Pу -I, -II	-114.3	10	Pу -IV	-89
5	Pу -III	+30...+317	11	Pу -IV	-207
6	Pу -III	+82	12	Po	+13

от перечисленных выше генераций отсутствием золота как в виде примеси на поверхности, так и в виде включений самородного металла. Методом LA-ICP-MS в кристаллах ру-IV; -IV_Q установлена только примесь As (среднее содержание 191 г/т).

Анализ ТЭДС пирита и пирротина (табл. 2) показал, что пирротин обладает однородными и стабильными параметрами коэффициента ТЭДС = +13...+15 мкв/град, в то время как пирит оказался весьма неоднородным и, чаще всего, зональным. Выделяются хаотично распределенные локальные зоны n-типа с неоднородными значениями коэффициента при ТЭДС среднем = -114.3 мкв/град. Данные области относятся к ранним генерациям пирита (ру-I; -II). В зернах ру-III выделяются значительные области со стабильно положительными коэффициентами ТЭДС (+30...+324 мкв/град) и узкие (2–3 мм) зоны краевых частей кубических кристаллов (ру-IV) с отрицательными значениями ТЭДС от -34 до -207 мкв/град.

Изотопный анализ серы производился локальным методом. По мере эволюции от ранних разновидностей пиритов к поздним, δ³⁴S заметно менялся (рис. 3): ру-I (от 5.7 до 7.0, среднее 6.3‰); и

ру-II (от 5.6 до 6.9, среднее 6.2‰) к наложенной пирит-пирротиновой ассоциации: ро (от 8.3 до 8.9, среднее 8.6‰), → mrc (от 8.8 до 9.1, среднее 8.9‰) образованного по пирротину в виде каймы, → ру-III (от 8.3 до 9.1, среднее 8.8‰), происходит рост δ³⁴S_{VCDT} более чем на 2‰. При этом каймы пирита (ру-IV), становятся значительно легче (от 2.1 до 6.8, среднее 4.1‰).

Результаты наших исследований показывают аналогичную последовательность формирования рудной минерализации месторождения Угахан с ранее изученными месторождениями Байкало-Патомского нагорья [7–10]. Очевидно, что ранние генерации пирита (ру-I; -II) отделены от рудоносного ру-III этапом метаморфических преобразований, на котором происходило формирование пирротина. Согласно [8, 10], пирротинизация пирита на соседних месторождениях (Сухой Лог, Красное, Кавказ и др.) происходила в условиях зеленосланцевого метаморфизма. В результате процесса замещения происходило высвобождение элементов, находящихся в виде примеси в ранних генерациях пирита, и образование их собственных минеральных форм. Согласно результатам

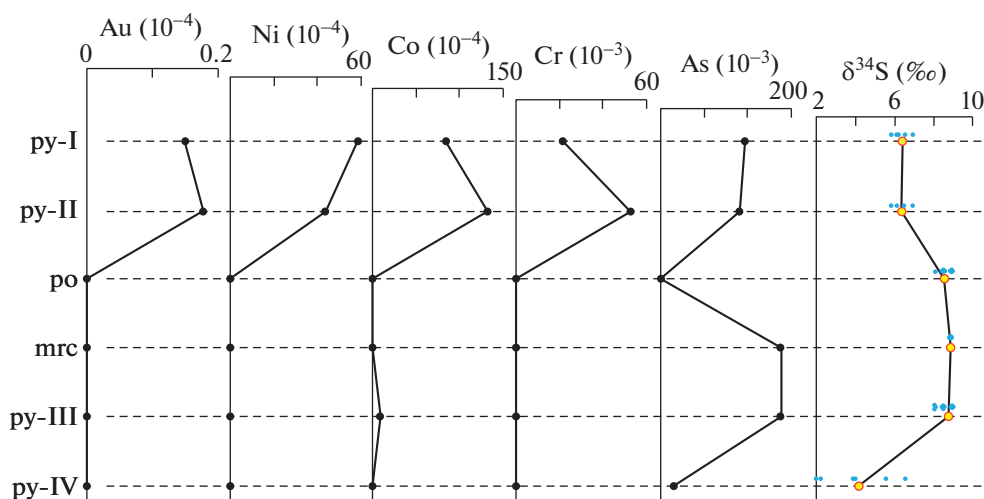


Рис. 3. График распределения средних содержаний элементов-примесей (%) и изотопных характеристик в сульфидах месторождения Угахан. Крупными фигуративными точками желтого цвета показаны средние значения δ³⁴S, мелкими точками синего цвета – разброс значений.

LA-ICP-MS, на месторождении Угахан ранние разновидности пирита (ру-I; -II) отличаются повышенными относительно пиритов более поздних генераций концентрациями Co (от 4.3 до 217 г/т), Ni (5.4–78.7 г/т), Cr (7.4–126 г/т) и Au (от 0.11 до 0.44 г/т). Сравнительно высокие значения Ni, Co обусловлены изоморфизмом атомов Fe^{3+} с Ni^{3+} и Co^{3+} , с формированием донорных уровней, увеличением концентрации электронов, и, как следствие, развитием электронного типа проводимости (рис. 3). Это подтверждается локальными областями n-типа проводимости в реликтах ру-I; -II.

Пирит рудной ассоциации (ру-III) характеризуется снижением количества примесей Ni, Co и Cr, но максимальным содержанием As до 3250 г/т (среднее 1859 г/т) (табл. 2). Вероятно, именно с этим связан его дырочный тип проводимости [11]. Поздняя морфологическая разница наложенного пирита (ру-IV; -IV_Q), отличающаяся минимальным количеством примесей (в том числе As), обладает заметной электронной проводимостью.

В результате проведенных изотопных исследований установлен тренд утяжеления $\delta^{34}S_{VCDT}$ (‰) от ранних разновидностей пирита (ру-I, -II) до метаморфических генераций сульфидов (ро, mrc, ру-III). Значения $\delta^{34}S$ варьируют в узких интервалах, которые не перекрывают друг друга. Такое повышение $\delta^{34}S$ может быть связано с процессом метаморфических преобразований рудного этапа становления месторождения. Согласно [12], наиболее высокотемпературный процесс рудного этапа (~400°C; ~5–6 кбар) сопровождался реакцией пиротинизации пирита ($2H_2O + C + 2FeS_2 = CO_2 + 2H_2S + 2FeS$), в результате которой часть изотопно-легкой серы могла удаляться из системы в форме H_2S . Это предполагает, что рудный процесс с формированием ро, mrc и ру-III происходил с утяжелением серы сульфидов относительно первичных ру-I, ру-II. Отличие ру-IV по всем признакам указывает на то, что пострудная минерализация, включая кварцевые жилы, формировалась из флюида с более легким изотопным составом серы ($\delta^{34}S < +5‰$).

Таким образом, ранние пириты (ру-I; -II) характеризуются наличием примесей Ni, Co, Cr и Au, электронным типом проводимости и значениями $\delta^{34}S \sim +5.6‰$. Потеря ру-III примесей, Ni, Co и Cr, с возрастанием As, обуславливает его дырочный тип проводимости, что наряду с кристаллизацией золото-полиметалльной ассоциации минералов, возможно, приводит к увеличению $\delta^{34}S$ от +8.6 до +9.1‰ в связи с кинетическими изотопными эффектами в системе [13, 14]. Пострудные ру-IV и ру-IV_Q характеризуются минимальными концентрациями примесей, элек-

тронным типом проводимости и изотопно более легкой серой ($\delta^{34}S \leq +5‰$).

Полученные данные по типоморфизму пирита месторождения Угахан указывают на разные условия формирования продуктивной и постпродуктивной ассоциации в рудах.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту IX.130.3.1 (0284-2021-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петровская Н.В., Чухров Ф.В. Основные направления исследований типоморфизма минералов // 27-й Международный геологический конгресс: доклады. М., 1984. Т. 10. С. 3–10.
2. Таусон В.Л., Акимов В.В., Липко С.В. и др. Типоморфизм пирита месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 10. С. 1773–1796.
3. Розова Е.В. К методике измерения коэффициента термоэлектродвижущей силы рудных минералов // Тр. ЦНИГРИ. 1970. Вып. 93. С. 45–57.
4. Красников В.И., Сейфуллин Р.С., Суматохин В.А. и др. Некоторые вопросы методики изучения термоэлектрических свойств рудных минералов и интерпретации результатов измерений // Советская геология. 1975. № 8. С. 107–116.
5. Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., et al. Precision Analysis of Multisulfur Isotopes in Sulfides by Femtosecond Laser Ablation GC-IRMS at High Spatial Resolution // Chemical Geology. 2018. V. 493. P. 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>
6. Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., et al. An Improved Femtosecond Laser-ablation Fluorination Method for Measurements of Sulfur Isotopic Anomalies ($\Delta^{33}S$ and $\Delta^{36}S$) in Sulfides with High Precision // Rapid Communications in Mass Spectrometry 2019. 33: 1722–1729. <https://doi.org/10.1002/rcm.8528>
7. Large R.R., Maslennikov V.V., Robert F., et al. Multistage Sedimentary and Metamorphic Origin of Pyrite and Gold in the Giant Sukhoi Log Deposit, Lena Gold Province, Russia // Economic Geology. 2007. 102 (7), 1233–1267. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.102.7.1233>
8. Кражев С.Г., Устинов В.И., Гриненко В.А. Особенности флюидного режима формирования золоторудного месторождения Сухой Лог по изотопно-геохимическим данным // Геохимия. 2009. № 10. С. 1–9.
9. Паленова Е.Е., Белогуб Е.В., Плотинская О.Ю. и др. Эволюция состава пирита на золоторудных месторождениях копыловское и кавказ в черносланцевых толщах (Бодайбинский район, Россия) по данным rсma и LA-ИСП-МС // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 1. С. 71.

10. *Tarasova Y.I., Budyak A.E., Chugaev A.V., et al.* Mineralogical and Isotope-geochemical ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ and Pb-Pb) Characteristics of the Krasniy Gold Mine (Baikal-Patom Highlands): Constraining Ore-forming Mechanisms and the Model for Sukhoi Log-Type Deposits // *Ore Geol. Rev.* 2020. V. 119. 103365. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103365>
11. *Коробейников А.Ф., Нарсеев В.А., Пшеничкин А.Я. и др.* Пириты золоторудных месторождений (свойства, зональность, практическое применение). М.: ЦНИГРИ. 1993. 213 с.
12. *Дамдинов Б.Б., Дамдинова Л.Б., Жмодик С.М., и др.* Состав и условия формирования золотоносных пирроитовых руд Восточного Саяна (на примере рудопоявления Ольгинское) // *Геология и геофизика*. 2019. Т. 60. № 5. С. 666–687.
13. *Hoefs J.* Stable Isotope Geochemistry. Sixth Edition. Springer-Verlag. 2009. Berlin Heidelberg. P. 285.
14. *Горячев Н.А., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А. и др.* Опыт применения локального анализа изотопного состава серы сульфидов руд крупнейших месторождений Бодайбинского синклиория (Восточная Сибирь) // *ДАН*. 2019. Т. 484. № 4. С. 460–463. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844460-463>

TYPOMORPHISM OF PYRITE FROM THE UGAKHAN GOLD DEPOSIT (BAIKAL-PATOM HIGHLANDS)

**Yu. I. Tarasova^{a,b,#}, A. E. Budyak^{a,b}, Corresponding Member of the RAS N. A. Goryachev^{a,c}, A. V. Ignatiev^d,
T. A. Velivetskaya^d, A. V. Blinov^{a,b}, and E. M. Goryacheva^c**

^a*A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation*

^b*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation*

^c*N.A. Shilo North-Eastern Integrated Research Institute Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Magadan, Russian Federation*

^d*Far Eastern Geological Institute Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

[#]*E-mail: j.tarasova84@yandex.ru*

The results of the study of isotopic, geochemical, and TEDF properties of different generations of pyrite and pyrrhotite from the Ugakhan deposit in the Bodaibo district of the Irkutsk region are presented. Differences in the composition of impurities were established. Early pyrite (py-I; -II) are characterized by the presence of Ni, Co, Cr and Au impurities, electronic type of conductivity and $\delta^{34}\text{S}$ values $\sim +5.6\text{‰}$, py-III is characterized by decrease of Ni, Co and Cr amount with increase of As, hole type of conductivity, $\delta^{34}\text{S}$ from $+8.6$ to $+9.1\text{‰}$. The py-IV and py-IVQ are characterized by minimal impurity concentrations, electronic conductivity type, and isotopically lighter sulfur ($\leq +3.8\text{‰}$).

Keywords: Baikal Mountain Region, Neoproterozoic, gold ore deposit, pyrite, generation, TEDF, $\delta^{34}\text{S}$