

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ МИНЕРАЛОВ И H_2S ФЛЮИДА БАРИТ-СУЛЬФИДНЫХ ЖИЛ САФЬЯНОВСКОГО МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СР. УРАЛ)

В. В. Мурзин, Н. П. Сафина, В. П. Молошаг

Изотопный состав серы минералов колчеданных месторождений варьирует в очень широких пределах, указывая на возможность участия в рудообразовании нескольких источников серы – глубинной магматической ($\delta^{34}S$ около 0‰), изотопно тяжелой сульфатной морской воды или изотопно облегченной относительно магматической метки биогенной. Часто существенные вариации $\delta^{34}S$ сульфидов наблюдаются в пределах отдельных уральских колчеданных месторождений как в пространстве, так и в различных рудных фациях, микрофациях и генерациях сульфидов [3 и др.]. Обычно для интерпретации вариаций $\delta^{34}S$ используются значения $\delta^{34}S$ минералов, которые, как известно сильно зависят не только от источника серы, но и коэффициента изотопного разделения в системе флюид-минерал, а также температуры, что вносит существенную долю неопределенности при генетических построениях. Более определенные данные для интерпретации вариаций $\delta^{34}S$ сульфидов и сульфатов можно получить путем реставрации изотопного состава серы флюида на базе экспериментальных равновесий в системе флюид-минерал. В данном исследовании такой подход применен нами при исследовании условий формирования барит-сульфидных жил Сафьяновского медноколчеданного месторождения.

Рудная залежь Сафьяновского месторождения реконструируется как разрушенный гидротермальный сульфидный холм, в котором выявлены представители придонных гидротермальных, гидротермально-осадочных, гидротермально-биогенных и рудокластических фаций [2, 5]. Барит-сульфидные жилы принадлежат придонной гидротермальной фации в основании рудной залежи и наиболее развиты в осевой части сульфидной постройки.

Одной из особенностей изотопного состава пирита Сафьяновского месторождения является утяжеленный, но достаточно узкий диапазон $\delta^{34}S = 3.2\text{--}5.3\%$, характерный для пирита донных гидротермальных и гидротермально-биогенных фаций – биоморфных, колломорфных и массивных руд, а также сульфидов диффузеров [3]. В то же время значения δS^{34} пирита, образующего вкрапленность во вмещающих породах, и пирита из наиболее поздних кварцевых прожилков, секущих рудные тела, составляют $-0.4\text{...}+0.6\%$ и отвечают

сере магматического происхождения (неопубликованные данные Д.И. Кринова). Помимо этого, в слоях фрамбоидального пирита, располагающихся на выклинках рудной залежи и образовавшихся при раннем диагенезе сульфидных песчаников смешанных с органическими илами, отмечается обогащение легким изотопом серы ($\delta S^{34} = -9.9\%$).

Нами изучалась прожилково-жилная барит-сульфидная система, приуроченная к линейной тектонической зоне, прослеживающейся по вертикали на горизонтах 130, 120 и 110 м карьера в южной части 1 рудного тела. Морфология системы довольно сложная – на горизонте 130 м это маломощные жилы (до 10 см мощностью) в массивной руде, часто ветвящиеся и переходящие в прожилки, а на более низких горизонтах – гнездообразные выделения сложной морфологии в массе сплошных медно-цинковых или медновкрапленных руд.

Барит-сульфидные образования зональны. В жилах зональность проявлена наиболее отчетливо – внешняя зона мощностью 10–20 мм сложена ассоциацией сфалерита с таблитчатыми кристаллами молочно-белого барита; промежуточная зона мощностью до 10–15 мм – крупными кристаллами мышьяковистого пирита; центральная часть жил сложена агрегатами прозрачного барита с редкой вкрапленностью тонких сульфидов, представленных преимущественно сферолитами пирита, замещающего марказит [4]. На горизонте 120 м в сплошной руде стенки барит-сульфидных гнезд выполняют агрегаты сфалерита и галенита, внутренняя часть их заполнена прозрачным или молочно-белым баритом. Во вкрапленной руде порядок заполнения полостей более сложен, поскольку здесь между внутренней баритовой и внешней сфалеритовой появляется промежуточная зона крупнозернистых пирита и халькопирита. На горизонте 110 м полости в медновкрапленной руде сложены во внешней зоне агрегатом крупнозернистого халькопирита (мощность до 1 см), в промежуточной зоне мощностью до 5 мм – сфалеритом, во внутренней – баритом.

В табл. 1 приводятся данные об изотопном составе серы минералов изучаемых барит-сульфидных жил, а также расчетные значения изотопного состава серы сероводорода флюида ($\delta S^{34}S_{H_2S}$), равновесного с этими минералами при различных температурах. Расчеты проведены с использованием программ расчетов изотопных равновесий, разра-

Таблица 1. Изотопный состав серы пирита и барита барит-сульфидной жилы Сафьяновского медноколчеданного месторождения на горизонтах 130 и 110 м и расчет изотопного состава серы сероводорода флюида в диапазоне температур 200–400°C

№ п.п.	№ обр.	Минерал	δS^{34} , ‰ CDT	$\delta S^{34}S_{H_2S}$, ‰ CDT			
				400°C	350°C	300°C	200°C
Горизонт +130 м							
1	Сф 25/4	Пирит 1 мелкозернистой руды	4.5				
2	Сф 25/2	Барит 1	23.8		4.2		
3	Сф 25/5	Сфалерит 1	4.7		4.4	4.4	
4	Сф 25/1	Барит 2	24.6			2.5	-4.9
5	Сф 25/3	Пирит 2	4.2		2.2	2.0	
Горизонт +110 м							
6	1350-3	х/пирит	6.6	6.5			
7	1350-4	сфалерит	7.5	7.3			
8	1350-1	Барит 1	24.5	6.8	4.8		
9	1350-2	Барит 1	25.1	7.4	5.4		

Примечания. Анализ выполнен в лаборатории стабильных изотопов Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (аналитик Т.А. Веллвецкая). Подготовка образцов для масс-спектрометрического изотопного анализа серы проведена по методике В.А. Гриненко [1]. Погрешность определения $\delta^{34}S$ составляет $\pm 0.1\%$. Для расчета $\delta S^{34}S_{H_2S}$ во флюиде использованы коэффициенты разделения изотопов по [7, 8].

ботанных G. Beaudoin, P. Therrien и размещенных на сайте <http://www2.ggl.ulaval.ca/cgi-bin/isotope/generisotope.cgi>.

На первом этапе расчетов проведена оценка температурного режима формирования различных зон барит-сульфидных жил с использованием изотопных барит-сульфидных геотермометров. Эти геотермометры основаны на положении значения $\Delta S^{34}_{(барит-сульфид)} = 1000 \ln \alpha_{(барит-сульфид)} = \delta^{34}S_{барит} - \delta^{34}S_{сульфид}$ на графике зависимости коэффициентов разделения изотопов серы между баритом и сульфидом от температуры, построенном на базе имеющихся экспериментальных данных (рис. 1а). По-

ложение точки ΔS^{34} для пары минералов в поле отрицательных или очень высоких температур дает основание считать, что изотопное равновесие для этой пары минералов отсутствует (рис. 1б). Расчеты изотопных равновесий между сульфидами и баритом показывают на достижение равновесия сульфидов с баритом и отсутствие таковых между сульфидами (пирит 2-сфалерит 1, сфалерит-халькопирит).

Оценка температуры формирования барит-сульфидных парагенезисов по изотопным геотермометрам (табл. 2) показывает, что на гор. +130 м минералы внешней зоны кристаллизовались при 354°C, а промежуточной зоны при 307–333°C. От-

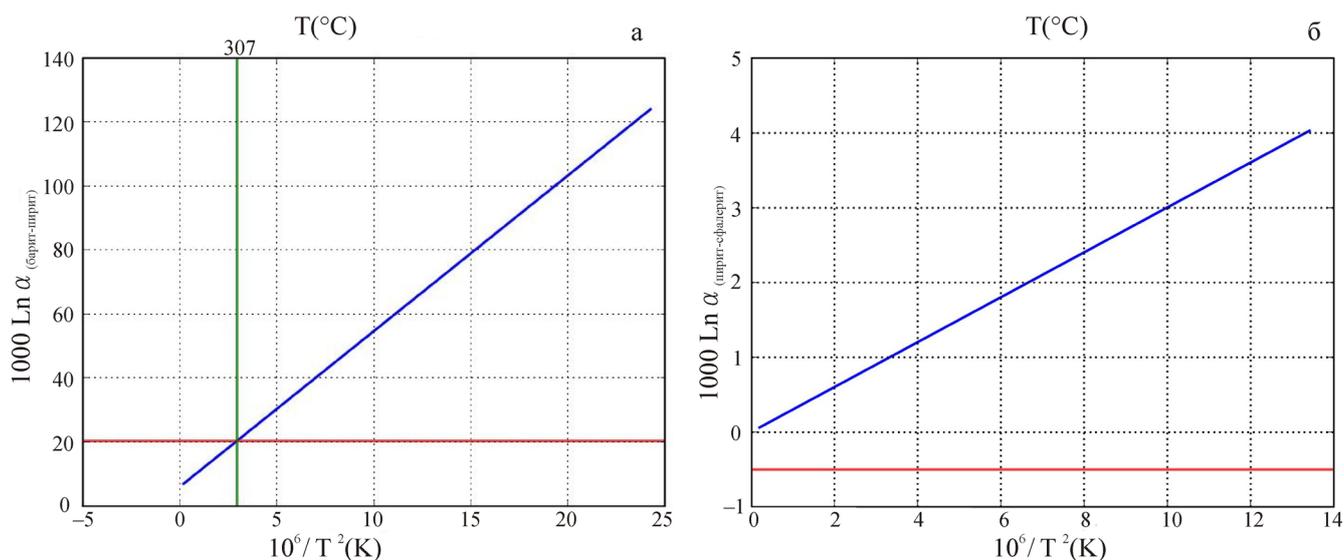


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента разделения $\delta^{34}S$.

а – равновесных барита и пирита [8] и температура их образования, составившая 307°C при $1000 \ln \alpha_{(барит-пирит)} = 20.4\%$.

б – между пиритом и сфалеритом [8]. График указывает на отсутствие изотопного равновесия между этими сульфидами при $1000 \ln \alpha_{(пирит-сфалерит)} = -0.5\%$ (точка пересечения линий находится в области отрицательных температур).

Таблица 2. Оценка температуры формирования сульфидно-сульфатных парагенезисов по изотопным геотермометрам

Горизонт	Парагенезисы	Локализация парагенезиса минералов в зональной жиле	ΔS^{34} (барит-сульфид), ‰	T, °C
+130 м	барит 1-сфалерит 1	внешняя зона	19.1	354
	барит 1-пирит 2	переход от внутренней к промежуточной зоне	19.6	333
	барит 2-пирит 2	промежуточная зона	20.4	307
+110 м	барит-сфалерит	внешняя зона	17–17.6	396–408
	барит-халькопирит	внешняя зона	17.9–18.5	382–393

Примечание. Для расчета использованы изотопные равновесия барита, пирита, сфалерита, халькопирита с H₂S [7, 8].

ложение основной массы барита, выполняющего внутреннюю зону жил отлагалось, по-видимому, при дальнейшем понижении температуры (видимо до 200–150°C), на что указывает присутствие в нем сферолитов марказита, замещенного пиритом. Более высокие температуры образования барит-сульфидных парагенезисов T = 380–410°C получены для полостей в метасоматите с медновкрапленной рудой на горизонте +110 м. Эти значения соответствуют температурному режиму по прямым измерениям восходящих растворов в современных курильщиках.

На втором этапе был проведен расчет изотопного состава серы сероводорода флюида для минералов из различных зон барит-сульфидных жил с учетом температурных условий их формирования (см. табл. 1). Результаты расчета указывают на облегчение изотопного состава серы H₂S флюида от 7.4‰ до 2.0‰ при остывании флюида от 400 до 300°C и далее до –5‰ при условии конечных температур отложения барита в 200°C.

Таким образом, несмотря на наиболее позднее образование по отношению к вмещающим их сплошным и вкрапленным рудам, барит-сульфидные образования вероятно начинают формироваться при достаточно высокой температуре – более 400°C. Они представляют собой тела выполнения трещин и полостей, постепенно заполняющихся от их стенок к центральным частям по мере остывания гидротермальной системы. Высокотемпературный флюид, циркулирующий через полости, нес сероводород с изотопно утяжеленной серой, которая при остывании флюида становится более облегченной. Представляется, что это облегчение является следствием кинетической реакции вывода тяжелой серы из флюида при ее быстром окислении до сульфатного состояния и фиксации в массово кристаллизующемся барите. Отсутствие изотопного равновесия между сульфидами в различных зонах барит-сульфидных образований связано, по-видимому, с высокой скоростью окисления серы.

Утяжеленный изотопный состав серы наиболее высокотемпературного флюида ($\delta^{34}S = 6.5–7.4‰$) свидетельствует о нескольких резервуарах сероводорода при генерации этого флюида. Наибо-

лее вероятно, что сероводород поступал с глубинным магматическим флюидом и имел $\delta^{34}S$ около 0‰. На верхних горизонтах флюид изотопно уравновешивался с морской сульфатной серой или с сульфидной серой риолитов, которая может иметь $\delta^{34}S = 4–7‰$ по [6].

Исследования проведены по интеграционному проекту УрО-СО РАН “Эволюция рудообразующих систем древних Черных курильщиков”, финансируемому УрО РАН (проект 09-И-5-2004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гриненко В.А.* Приготовление двуокиси серы для изотопного анализа // Журн. неорг. химии. 1962. Т. 7. С. 578–2582.
2. *Масленникова С.П., Масленников В.В.* Сульфидные трубы палеозойских “черных курильщиков” (на примере Урала). Екатеринбург–Миасс: УрО РАН, 2007. 312 с.
3. *Масленников В.В., Сафина Н.П., Масленникова С.П., Ярославцева Н.С.* О разделении изотопов серы в гидротермально-гипергенных системах древних “черных курильщиков” // Металлогения древних и современных океанов-2010. Рудоносность рифтовых и островодужных структур. Миасс: ИМин, 2010. С. 116–119.
4. *Мурзин В.В., Варламов Д.А., Ярославцева Н.С., Молошаг В.П.* Минералогия и строение барит-сульфидных жил Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Уральский минералогический сборник № 17. Миасс: ИМин УрО РАН, 2010. С. 12–19.
5. *Сафина Н.П., Масленников В.В.* Рудокластиты колчеданных месторождений Яман-Касы и Сафьяновское (Урал). Миасс: УрО РАН, 2009. 260 с.
6. Energy and mass transfer in marine hydrothermal systems / P.E. Halbach, V. Tunnicliffe, J.R. Hein 89th Dahlem Workshop. Berlin: Dahlem University Press, 2003. 365 p.
7. *Li Y.B., Liu J.M.* Calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2006. V. 70. P. 1789–1795.
8. *Ohmoto H., Rye R. O.* Isotope of sulfur and carbon. Geochemistry of Hydrothermal deposits / H. L. Barnes New York: John Wiley & Sons, 1979. P. 509–567.