

УДК 550.4:552.57

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ СУЛЬФИДОВ РУД КРУПНЕЙШИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОДАЙБИНСКОГО СИНКЛИНОРИЯ (ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ)

Член-корреспондент РАН Н. А. Горячев^{1, 2, *}, А. В. Игнатъев³,
Т. А. Веливецкая³, А. Е. Будяк², Ю. И. Тарасова²

Поступило 07.05.2018 г.

Рассмотрен опыт применения LA–ICP-изотопного состава S пирита и арсенопирита золоторудных месторождений Байкало-Патомского нагорья. Охарактеризована методика. Показано, что все изученные образцы имеют значения $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$, строго соответствующие закону масс-зависимого фракционирования изотопов S. Установлено закономерное облегчение изотопного состава S пирита по мере роста его кристаллов для Сухого Лога и изотопная гомогенность для пирита, пирротина месторождения Голец Высочайший. Сделан вывод о возможной роли метаморфизма Мамско-Оронского пояса в формировании изотопной гомогенности сульфидов руд.

Ключевые слова: локальный анализ изотопного состава серы пирита, пирротина, арсенопирита месторождений золота Байкало-Патомского нагорья, Восточная Сибирь.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844460-463>

Локальный анализ изотопного состава S сульфидов даёт гораздо больше информации по сравнению с анализом микроаналитов [10], что нашло отражение в исследовании изотопного состава S пиритов многих месторождений [7–9]. Однако в российских лабораториях эта методика пока не нашла распространения. В нашей работе приведены новые данные по изотопному составу S пиритов главных месторождений Au Бодайбинского синклинория (Ленский золотоносный район), полученные с применением изотопного анализа при использовании метода лазерной абляции в лаборатории ДВО РАН.

Золоторудные месторождения Бодайбинского синклинория образуют крупнейший в России ареал промышленных рудных скоплений Au. Их изучению посвящён обширный массив

литературных источников, среди которых немалое место занимают результаты исследования состава стабильных изотопов рудных и жильных минералов [2]. Согласно этим данным отмечены существенные вариации изотопного состава S для сульфидов рудовмещающих толщ и руд (от +20 до –7‰ — месторождения Сухой Лог, Высочайшее, Вернинское). При этом последнее локализовано в породах аунакитской свиты, содержащей в своей толще пириты с “лёгкой” (от –7 до +4‰) S, а Высочайшее, Сухой Лог — в породах ниже залегающей хомолхинской свиты, для которой характерны пириты с “тяжёлой” (до +25‰) [2, 4]. В то же время, несмотря на разный изотопный состав пиритов рудовмещающих толщ, изотопный состав пиритов руд оказался весьма близким [2]: от +11 до +5‰ для Сухого Лога; от +6 до +11‰ для Вернинского; от +5 до +8‰ для Высочайшего, что предполагает изотопную гомогенизацию S в ходе процесса рудообразования [2]. Опубликованные результаты основаны на анализе сульфидов из микроаналитов, выделенных отбором минералов под микроскопом либо путём высверливания их микроколичеств и последующего анализа, что не обеспечивает в достаточной степени возможность детализации вариаций изотопного состава для выявления зональности кристаллов минералов.

¹ Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило Дальневосточного отделения Российской Академии наук, Магадан

² Институт геохимии им А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии наук, Иркутск

³ Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской Академии наук, Владивосток

* E-mail: goryachev@neisri.ru

Нами исследован изотопный состав S пирита (месторождения Сухой Лог, Высочайший, Вернинское), арсенопирита (Вернинское) и пирротина (Высочайший) двумя способами: традиционным, с отбором проб из микронавесок 50–100 мг и анализом из 1–10 мг (15 проб); локальным методом УФ фемтосекундной лазерной абляции (NWR Femtosecond UC with laser Pharos 2mJ-200-PPam and harmonics module HE-4Hi-A) в аншлифах (141 анализ) в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. Лазерный луч фокусируется в пятно диаметром 80 мкм на поверхности образца, который помещается в камеру, продуваемую He. При абляции образца сульфида формируется аэрозоль, который потоком He выносится из камеры в реактор и конвертируется в SF₆ в реакции с BrF₅. Криогенно и хроматографически очищенный SF₆ в потоке He поступает в интерфейс, который обеспечивает измерение изотопов S в высоковакуумном режиме работы масс-спектрометра. Соотношения изотопов S измеряли на масс-спектрометре Thermo Finnigan MAT 253. Масс-спектрометр оснащён коллекторами, которые позволяют одновременно измерять ионные пучки на массах 127 (³²SF₅⁺), 128 (³³SF₅⁺), 129 (³⁴SF₅⁺). Значения δ³³S, δ³⁴S рассчитываются по формуле $(R_{\text{обр}}/R_{\text{ст}} - 1) \times 1000$, где R — отношение изотопов ³³S/³²S или ³⁴S/³²S в образце и стандарте соответственно. Результаты измерений δ³³S, δ³⁴S‰ приведены относительно международного стандарта VCDT. Точность определения δ³⁴S ± 0,20 ‰ (1σ), δ³³S ± 0,15 ‰ (1σ), Δ³³S определено с ошибкой не более ± 0,05‰ во включениях сульфидов с пространственным разрешением ~80 мкм.

В результате проведённых исследований установлено, что пирит Высочайшего оказался изотопно по S наиболее однородным (от +5,7 до +8,9‰). Центры и края кристаллов практически не различаются по изотопному составу S. В то же время метакристаллы пирита, развивающиеся по пирротину, обладают на 1–2‰ более тяжёлой S по сравнению с изотопным составом S пирротина. Пирротин кварцевых прожилков (от +5,8 до +9,5‰) оказался заметно тяжелее и менее изотопно гомогенным, чем пирротин мономинеральных прожилкоподобных и слоевых обособлений (от +4,2 до +6‰). Следует отметить, что по пирротину часто развита тонкая сеть марказитовых просечек; изотопный состав марказита чуть менее лёгкий, чем у более позднего пирита, что обеспечивает, по всей вероятности, несколько большие значения для валового анализа пирротина. Елочковидные сростки кристаллов пирита в сланцах по изотопному

составу неоднородны, но закономерностей от центра к граням нет. Пириты с включениями Au и пирит без Au практически не различаются по изотопному составу S (от +6,5 до +7,3‰).

Диапазон вариаций изотопного состава S пирита месторождения Вернинское от +12,4 до +17,8‰. Арсенопирит по изотопному составу S легче пирита (от +10,5 до +14,0‰), и от центра к краю его метакристаллов, нередко развитых по пириту, отмечено незначительное облегчение арсенопирита по сере. Для пирита чёткой зональности не отмечено, но к контакту с арсенопиритом в составе изотопов S увеличивается доля лёгкого изотопа, как и в арсенопирите (рис. 1). Предполагаем присутствие двух типов пирита в рудах по изотопному составу S: пирит с S тяжелее +14‰ и легче. Пирит золотокварцевой жилы “Первенец” оказался аномально лёгким по соотношению изотопов S (от +0,9 до +1,3‰). Закономерностей между изотопным составом пирита с включениями самородного Au и без него не отмечено; так, Au локализуется в пирите с изотопным составом S от +13 до +17 ‰ и в арсенопирите с изотопным составом S от +11 до +13‰.

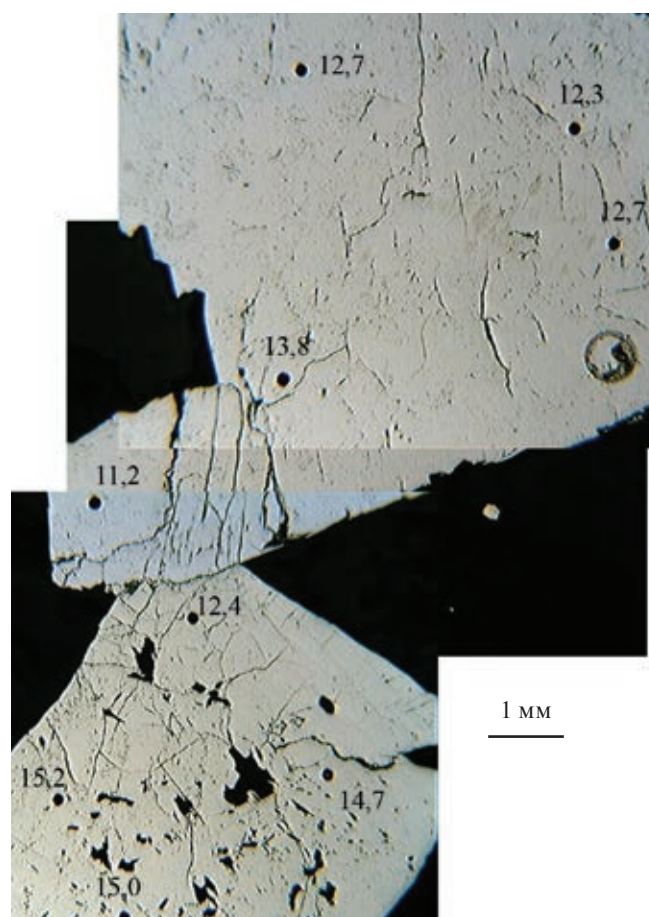


Рис. 1. Изменение изотопного состава S пирита, арсенопирита. Месторождение Вернинское, обр. Вр-7.

Самый большой диапазон изотопных вариаций отмечен для пирита Западного участка месторождения Сухой Лог (от +21,2 до +9,1‰). Для метакристаллов пирита установлена устойчивая тенденция изотопной зональности: центр более тяжёлый (от +11 до +15‰), чем края (от +9 до +11‰) (рис. 2). Причём в пиритах центральных частей пегматитового кварц-пиритового прожилка зональность метакристаллов такая же, но более контрастная (от +17 до +21,2‰ в центре метакристаллов, против от +9,7 до 11,5‰ в пригранных частях). Изотопный состав пирита с включениями самородного Au варьирует в широких пределах (от +9 до +20‰). Вариации изотопных отношений S в природе уже давно признаны мощными трассерами для процессов в истории Земли и широко используются для изучения магматических, метаморфических, осадочных, гидротермальных, биологических процессов [11].

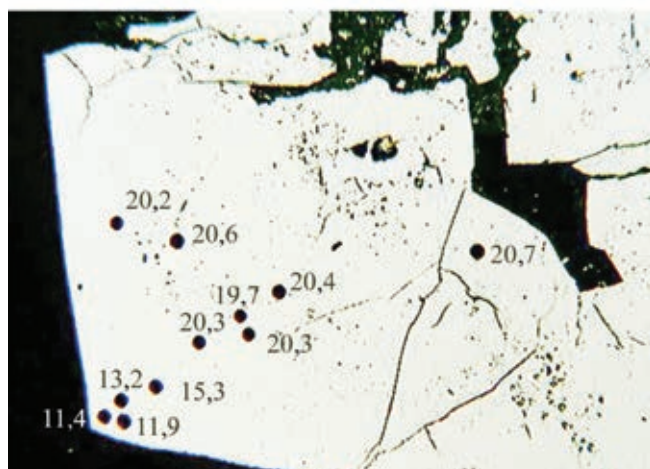
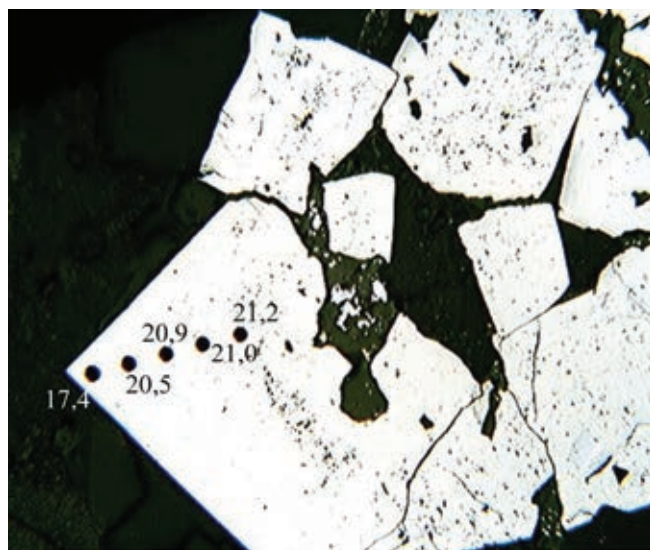


Рис. 2. Вариации изотопного состава S пирита месторождения Сухой Лог (карьер Западный, обр. 3-18).

Термодинамические, кинетические, биологические процессы приводят к фракционированию четырёх стабильных изотопов S (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) пропорционально относительной разнице изотопных масс, как предсказывается теорией квантовой механики для фракционирования изотопов [12, 13], т.е. разделение изотопов происходит по закону масс-зависимого фракционирования (МЗФ). Поэтому традиционно исследования были сосредоточены главным образом на изучении $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, причём более редкие ^{33}S , ^{36}S были технически сложными для измерения и, как полагают, не содержат дополнительной информации в силу закона масс-зависимого фракционирования изотопов. Все наши изученные образцы имеют значения $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{33}\text{S}$, лежащие на прямой линии с наклоном 0,515 ($\delta^{33}\text{S} = 0 = \delta^{33}\text{S} - \delta^{34}\text{S} \times 0,515$), т.е. строго соответствуют закону масс-зависимого фракционирования изотопов S и, следовательно, $\delta^{33}\text{S}$ в нашем случае не содержит дополнительной информации.

Полученные результаты по вариациям $\delta^{34}\text{S}$ свидетельствуют о заметном разделении изотопов S в ходе процесса формирования рудной минерализации сухоложского типа. Предположительно сингенетичный (катагенный) пирит обладает заметно более тяжёлой S (Сухой Лог, Вернинское), в то время как выявленная зональность метакристаллов указывает на закономерное облегчение состава S от ранних к поздним зонам, что, вероятно, отвечает эволюции состава рудообразующего флюида. Отметим, что пирит рудных тел и околорудных пород месторождения Высочайшее практически не различаются по изотопному составу S. Изотопная гомогенизация S рудных пиритов разных месторождений, фактически совпадающая с изотопным составом S арсенопирита, указывает на их формирование в ходе единого процесса [2] преобразования ранних сульфидов рудовмещающих толщ.

Положение месторождений среди в разной степени преобразованных метаморфизмом осадочных толщ (наиболее метаморфизованы рудовмещающие толщи Высочайшего) позволяет предполагать возникновение такой изотопной гомогенизации S сульфидов в ходе крупного термально-флюидного события, связанного с формированием куполов зонального метаморфизма в окружении Бодайбинского синклиория (Мамско-Оронский плутоно-метаморфический пояс) [6], датированного концом раннего палеозоя [1, 3, 5].

Источник финансирования. Работа подготовлена частично в рамках междисциплинарного проекта СО РАН № 64.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зорин Ю.А., Мазукабзов А.М., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Пресняков С.Л., Сергеев С.А. // ДАН. 2008. Т. 423. № 2. С. 228–233.
2. Кряжев С. Г. // Отеч. геология. 2017. № 1. С. 28–38.
3. Лаверов Н.П., Чернышев И.В., Чугаев А.В., Баирова Э.Д., Гольцман Ю.В., Дистлер В.В., Юдовская М. А. // ДАН. 2007. Т. 415. № 2. С. 236–241.
4. Chugaev A.V., Budyak A.E., Chernyshev I.V., et al. // Petrology. 2018. V. 26. № 3. P. 213–245.
5. Юдовская М.А., Дистлер В.В., Родионов Н.В., Мохов А.В., Антонов А.В., Сергеев С.А. // Геология руд. месторождений. 2011. Т. 53. № 1. С. 32–64.
6. Goryachev N.A., Budyak A.E. // SEG. 2017. Absts. P. 135.
7. Marin-Carbonnea J., Rollion-Bardc C., Bekkerd A., Rouxele O., Agangif A., Cavalazzif B., Wohlgemuth-Ueberwasserf C.C., Hofmannf A., McKeegana M. // Earth and Planet. Sci. Lett. 2014. V. 392. P. 67–79.
8. Guy B.M., Ono S., Gutzmer J., Lin Y., Beukes N.J. // Mineral Deposita. 2014. V. 49. № 6. P. 751–775.
9. Phillips G.N., Law J.D.M. // SEG Revs. 2000. V. 13. Ch. 14. P. 439–500.
10. Yamaguchi K.E., Ono S., Ohmoto H. // Mineral. Mag. 1998. V. 62a. P. 1673–1674.
11. Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry. 6th ed. B.; Heidelberg: Springer-Verlag. 2009. P. 285.
12. Urey H.C. // J. Chem. Soc. 1947. P. 562–581. DOI: 10.1039/JR9470000562.
13. Bigeleisen J., Mayer M.G. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 261–267. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1746492>.

EXPERIENCE IN APPLYING A LOCAL ANALYSIS AN SULFUR ISOTOPES IN THE ORE SULFIDES OF THE LARGEST DEPOSITS OF BODAIBINSKY SYNCLINORIA (EASTERN SIBERIA)

Corresponding Member of the RAS N. A. Goryachev, A. V. Ignatiev,
T. A. Velivetskaya, A. E. Budyak, Yu. I. Tarasova

Received May 7, 2018

The experience of LA—ICP determining of the isotopic composition of sulfur pyrite and arsenopyrite of gold deposits of the Baikal-patomsky plateau is considered. The technique is characterized. It is shown that all the studied samples have values $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$ strictly corresponding to the law of mass-dependent fractionation of sulfur isotopes. A regular alleviation of the isotopic composition of sulfur of pyrite as its crystals grow for Sukhoi Log and the isotopic homogeneity of pyrite and pyrrhotite of the Golets Vysokhashiy deposit are established. It is concluded that the possible role of metamorphism of the Mamsko-Oronsky belt in the formation of isotopic homogeneity of ore sulfides.

Keywords: local analysis of isotopic composition of sulfur in pyrite, pyrrhotite, arsenopyrite of gold deposits in the Baikal-Patom region, Eastern Siberia.