

УДК 550.40

А. Г. СЕВУНЦ

## О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В РУДАХ АЛАВЕРДСКОЙ ГРУППЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Для решения ряда генетических вопросов, касающихся месторождений Алавердского рудного района, был применен изотопный анализ серы. Ставилась задача на достаточно большом количестве определений изучить закономерности распределения изотопного состава серы в трех месторождениях: Алавердском и Шамлугском медноколчеданных, а также Ахтальском барито-полиметаллическом, с целью выявления различия или общности источников серы отдельных месторождений, выяснения природы источника серы сульфидов и сульфатов, получения дополнительных сведений об окислительно-восстановительных и температурных условиях рудоотложения, уточнения последовательности стадий минерализации и т. д.

Работа выполнена на кафедре геохимии Московского государственного университета.

Произведено свыше 300 определений изотопного состава серы сульфидов и сульфатов. Перевод серы минералов в  $SO_2$  и его последующий анализ на масс-спектрометре МИ-1305 проводились по известной методике [1]. Ошибка измерений —  $\pm 0,3\%$ .

За стандарт была принята сера троилита метеорита Каньон-Дьябло с отношением изотопов  $S^{32}/S^{34} = 22,22$  ( $\delta S^{34} = 0,00$ ).

Значение  $\delta S^{34}$  для вышеуказанных месторождений приведены на фиг. 1.

Вариации значений  $\delta S^{34}$  для сульфидов весьма существенны — от  $+5,7$  до  $-9,3\%$ . Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что основная часть значений  $\delta S^{34}$  сгруппирована в области, близкой к метеоритной сере. На этом основании и, проводя аналогию с колчеданными месторождениями из других регионов мира, делается вывод о том, что сера сульфидов месторождений Алавердского рудного района имела глубинный, по всей вероятности, мантийный источник.

Сера сульфидов Ахтальского месторождения изотопно несколько легче по сравнению с сульфидами Алавердского и Шамлугского месторождений. Чем это можно объяснить?

Известно, что если количество окисленных соединений серы в рудном процессе значительно возрастает, то между соединениями серы с различной валентностью происходит перераспределение изотопов. Оставшаяся часть восстановленной серы обогащается изотопом  $S^{32}$  по сравнению с первоначальным составом суммарной серы рудного раствора, а окис-

ленные соединения—изотопом  $S^{34}$ , причем разделение изотопов между этими формами серы будет зависеть от их соотношения и температуры. Чем ниже температура и чем больше серы находится в окисленном состоянии, тем больше сульфид обогащается изотопом  $S^{32}$ . Поэтому сульфиды, отложенные после увеличения окислительного потенциала раствора, будут обогащены легким изотопом  $S^{32}$  по сравнению с сульфидами, ранее отложенными [2].

Шамлугское и Алавердское месторождения представлены в основном серно- и медноколчеданными рудами, а Ахтальское—полиметаллическими и баритовыми. Если полагать, что гидротермальные растворы, образовавшие руды этих месторождений, имели один источник, то можно заметить, что продукты более поздней полиметаллической стадии обогащены изотопом  $S^{32}$  по сравнению с рудами серноколчеданной и медноколчеданной стадий.

Таким образом, можно считать, что изотопная разница между сульфидами вышеуказанных месторождений вызвана прогрессирующим увеличением содержания окисленных форм серы в гидротермальных растворах к концу рудообразования.

Перейдем к рассмотрению закономерностей изотопного состава серы в отдельных месторождениях.

Руды Шамлугского и Алавердского месторождений качественно схожи как в минералогическом отношении, так и по изотопному составу серы. Поскольку отбор образцов на Алавердском месторождении был связан с трудностями из-за недоступности выработок, то наиболее полно и детально было решено произвести исследование руд Шамлугского месторождения.

Для выявления возможных закономерностей распределения изотопного состава серы в пределах Шамлугского месторождения отбор образцов производился не только из всех крупных рудных тел месторождения, но также из вмещающих пород, как вкрест направлению рудных тел, так и из разных уровней разреза.

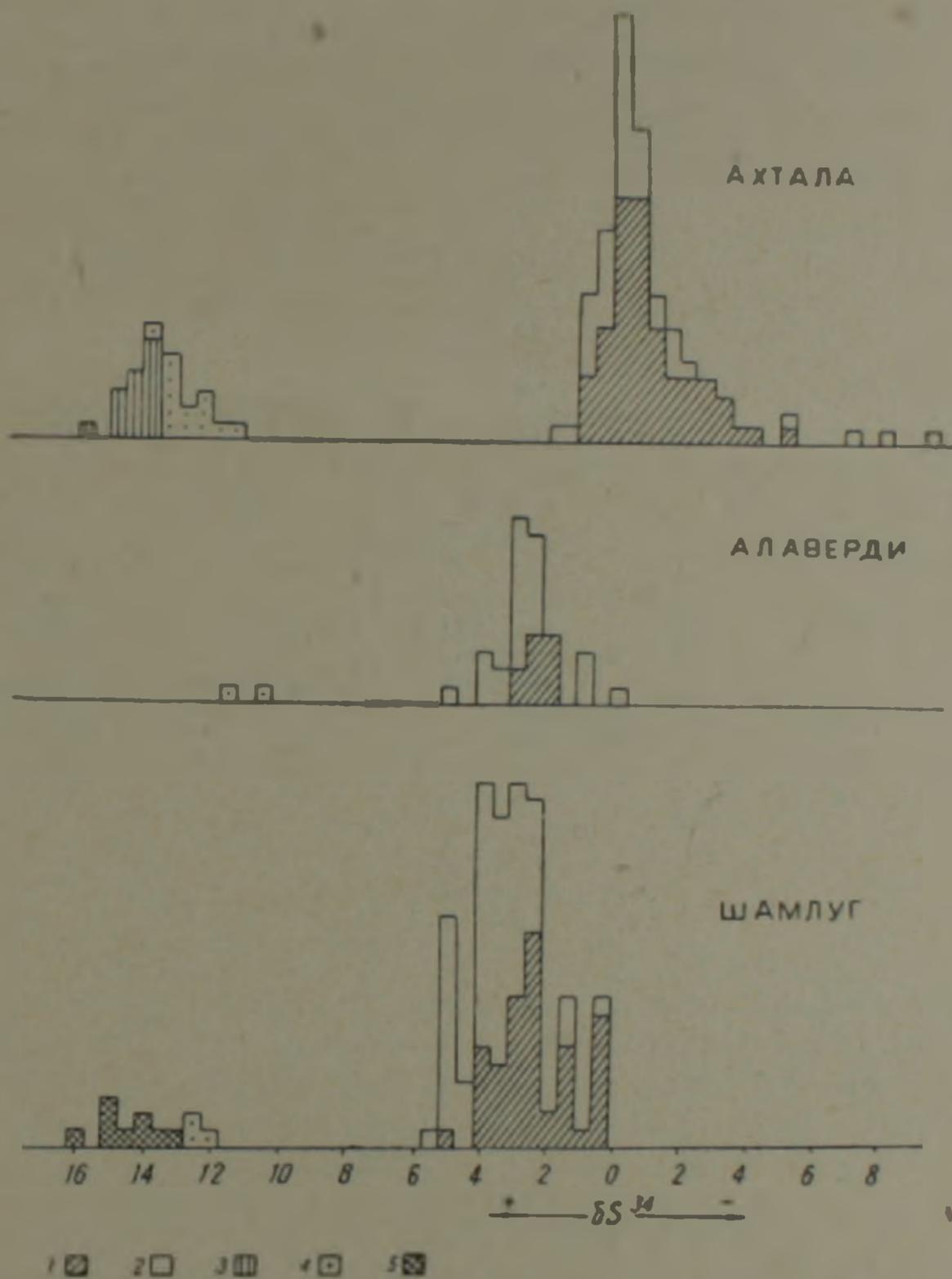
Как видно из фиг. 1, изотопный состав серы сульфидов имеет небольшой диапазон вариаций значений  $\delta S^{34}$ , что указывает на гомогенный источник рудных растворов.

Известно, что формирование рудных тел Шамлугского месторождения носило многостадийный характер. Для сульфидов месторождения наиболее принята следующая схема последовательности стадий минерализации: 1. Серноколчеданная, 2. Серно-медноколчеданная, 3. Полиметаллическая. С этой схемой хорошо согласуются данные изотопного анализа. Наибольшего обогащения изотопом  $S^{34}$  достигают сульфиды ранней серноколчеданной стадии минерализации. Формирование руд этой стадии проходило, по-видимому, в условиях незначительного содержания в растворе окисленных форм серы. На гистограмме заметен пик для серноколчеданной стадии в области  $+5\%$ .

Следующая, серно-медноколчеданная, стадия, имеет диапазон значений  $\delta S^{34}$  от  $+4$  до  $+2\%$ . Широкий по сравнению с предыдущей ста-

дней диапазон вариаций указывает на более длительный процесс формирования пирит-халькопиритовых руд.

И, наконец, сера минералов завершающей сульфидное оруденение полиметаллической стадии, слабо выраженной на месторождении, обеднена изотопом  $S^{34}$  ( $\delta S^{34}$  от +1,5 до +0,5‰).



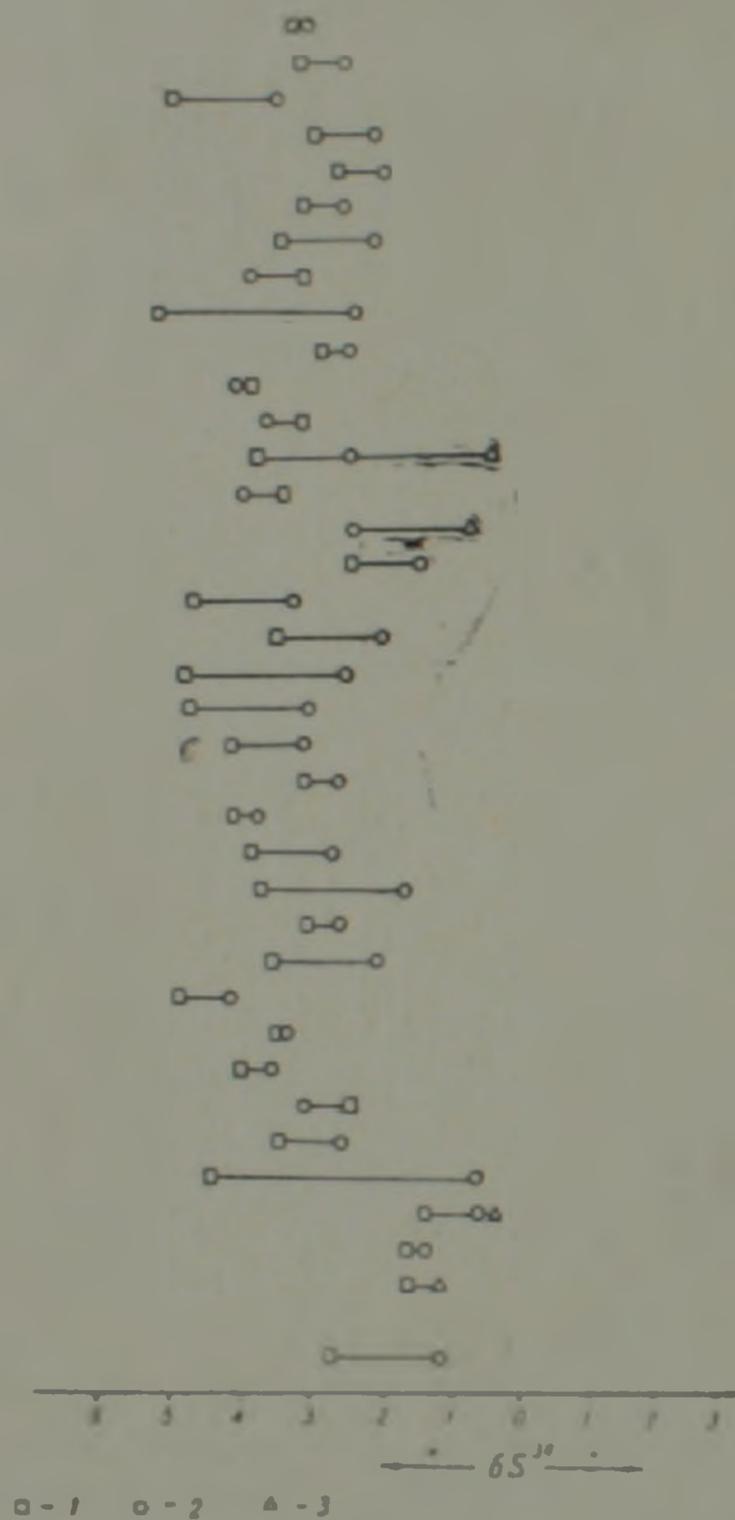
Фиг. 1. Гистограмма распределения изотопного состава серы сульфидов и сульфатов месторождений Алавердского рудного района. 1—халькопирит, сфалерит, галенит, борнит; 2—пирит; 3—барит ранний; 4—барит поздний; 5—гипс.

На основании теоретических и экспериментальных исследований показано, что при близкоодновременной кристаллизации сульфидов из сероводородного раствора обогащение изотопом  $S^{34}$  происходит в следующем порядке: галенит, халькопирит, сфалерит, пирит. Разница в изотопном составе сульфидов находится в зависимости от температуры, уменьшаясь с ее повышением [3].

Как видно из фиг. 2, в ассоциациях пирит-халькопирит первый минерал в подавляющем большинстве случаев изотопно тяжелее. Средняя

разница  $-1,2\text{‰}$ . Такой разнице соответствует температура образования пирит-халькопиритовых руд порядка  $350^{\circ}\text{C}$ .

С двух горизонтов ( $-140\text{ м}$  и  $-90\text{ м}$ ) нами были взяты образцы как из рудного тела, так и на некотором отдалении от него. Зависимость между изотопным составом серы пиритов из вмещающих пород и их расположением в горизонтальной плоскости не устанавливается. Вариации значений  $\delta\text{S}^{34}$  незначительны и неупорядочены, что говорит о примерно одинаковых геохимических условиях оруденения вкрапленных и массивных руд в горизонтальной плоскости.

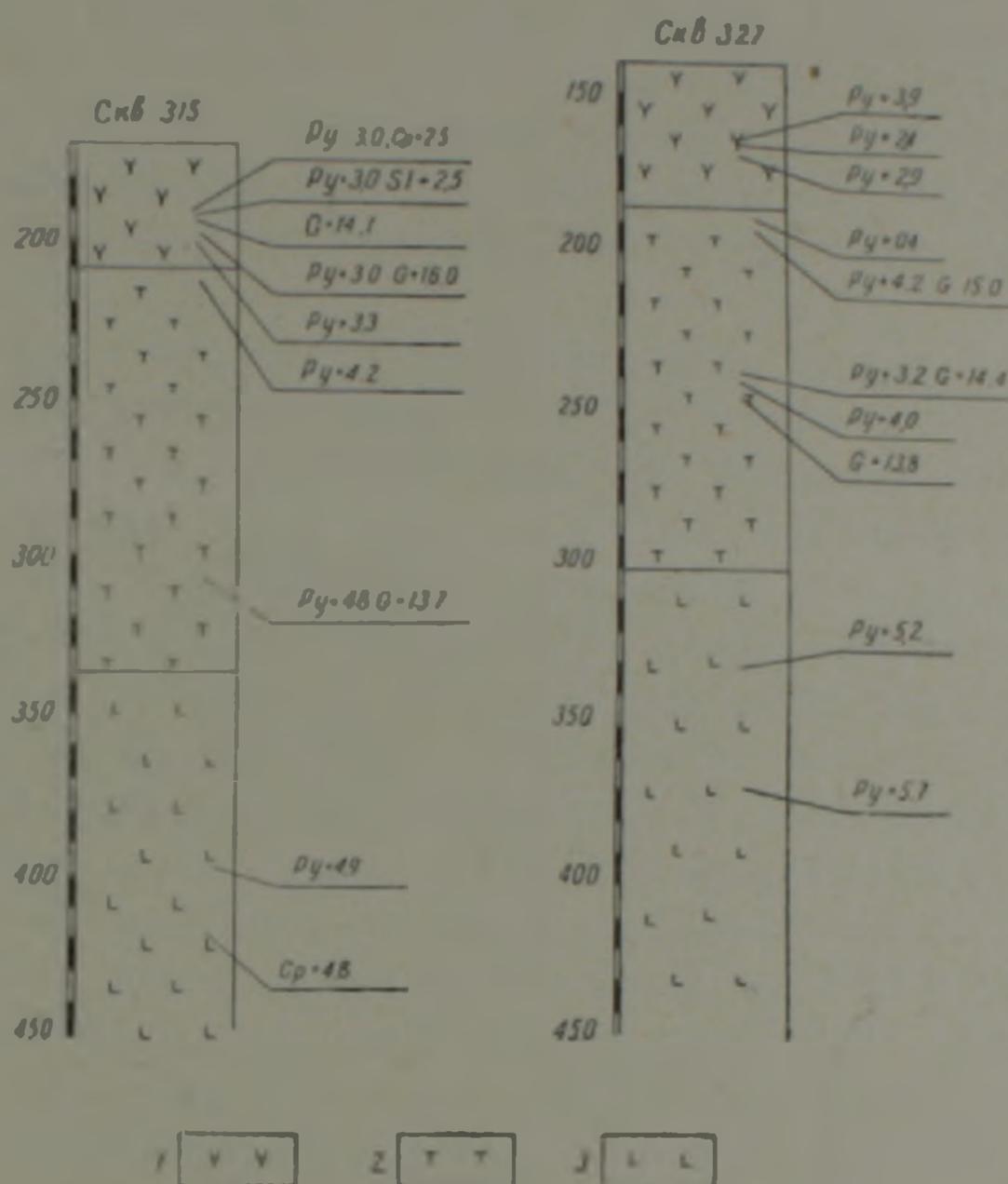


Фиг. 2. Изотопный состав серы ассоциирующих сульфидов Шамлугского месторождения. 1—пирит; 2—халькопирит; 3—сфалерит.

Иначе обстоит дело с распределением изотопного состава серы в сульфидах в вертикальном направлении. Здесь намечается довольно-таки четкая закономерность в изменении изотопного состава с глубиной (фиг. 3).

Вкрапленные сульфиды в андезитовых порфиритах из наиболее низкой в стратиграфическом отношении дебедской свиты показывают наибольшее обогащение изотопом  $\text{S}^{34}$ . Несколько легче изотопный состав сульфидов в туфовых и вулканических брекчиях андезитовых и дацито-

вых порфиритов вышележащей кошабердской свиты. И, наконец, в кератофирах рудоносной алаверди-шамлугской свиты значения  $\delta S^{34}$  для вкрапленных сульфидов наиболее близки с изотопным составом серы основной массы месторождения.



Фиг. 3. Изотопный состав серы в сульфидах и сульфатах рудовмещающих толщ Шамлугского месторождения. 1—андезитовые порфириты дебедской свиты; 2—туфовые и вулканические брекчии андезитовых и дацитовых порфиритов кошабердской свиты; 3—кератофиры алаверди-шамлугской свиты. Py—пирит; Cr—халькопирит; Sl—сфалерит; G—гипс.

Такую закономерность в распределении изотопного состава серы, по всей вероятности, можно объяснить режимом кислорода. Как известно, парциальное давление кислорода по мере приближения к земной поверхности должно более или менее возрастать, что оказывает большое влияние на интенсивность химических реакций, протекающих с изменением валентности реагирующих веществ. По мере приближения гидротермальных растворов к земной поверхности часть серы переходит в окисленное состояние и в результате обменных реакций сульфид обедняется изотопом  $S^{34}$ .

Отражением изменения парциального давления кислорода является наличие в верхних горизонтах разреза скоплений гипогенного гипса, который в большой степени обогащен изотопом  $S^{34}$ .

Ввиду пространственной разобщенности и отсутствия взаимоотношений между гипсом и баритом, вопрос о времени их отложения в литературе по геологии Шамлугского месторождения остается открытым.

Основываясь на том, что сульфаты месторождения возникли в результате частичного окисления сульфидной серы и, учитывая зависимость степени разделения изотопов от температуры и количества окисленной серы, можно прийти к выводу, что по мере перехода все большей части серы в окисленное состояние изотопный состав сульфата должен приближаться к изотопному составу исходного сульфида, т. е. в сульфатах поздних генераций должно наблюдаться уменьшение значений  $\delta S^{34}$ . Как видно из фиг. 1, гипс Шамлугского месторождения изотопно заметно тяжелее барита. На этом основании можно полагать, что изотопная разница между этими сульфатами вызвана более ранним образованием гипса.

Перейдем к рассмотрению закономерностей распределения изотопного состава серы в рудах Ахталского месторождения.

Большинство значений  $\delta S^{34}$  для сульфидов, за исключением двух образцов пирита, обогащенных изотопом  $S^{32}$  до 6,9 и 9,3‰, группируются в относительно узком диапазоне, не превышающем 6‰, давая отчетливый пик в области значений  $\delta S^{34}$ , характерных для метеоритной серы.

Узкий диапазон вариаций и близость к изотопному составу метеоритной серы позволяют предполагать глубинный, магматический, гомогенный источник серы сульфидов Ахталского месторождения.

Высокое содержание изотопа  $S^{32}$  в двух образцах пирита, по всей вероятности, вызвано наличием в их составе серы биогенного происхождения. Значения  $\delta S^{34}$  для разных точек одного и того же образца заметно различны: —6,9 и —5,1 в одной пробе и —7,9 и —9,3 — в другой. Заметное колебание изотопного состава серы в пределах одной и той же штучной пробы характерно для сульфидов биогенного происхождения. Источником легкой серы могли быть прослойки осадочных пород с биогенным пиритом в рудовмещающей толще.

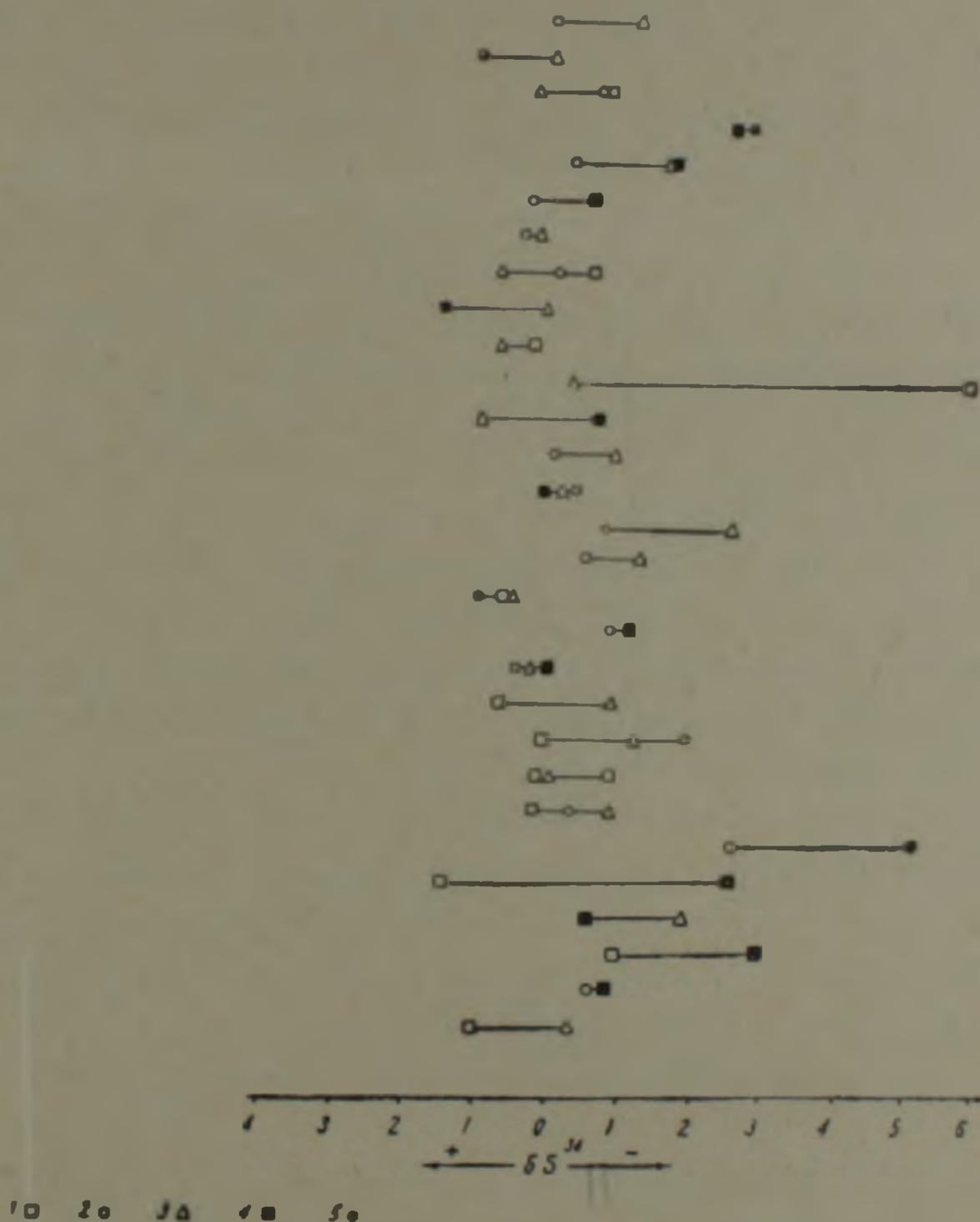
Как известно, формирование рудных тел Ахталского месторождения происходило многостадийно. Выделение стадий минерализации на месторождении затруднительно, ввиду тесного пространственного совмещения и глубоко проявленных процессов метасоматического замещения продуктов различных стадий минерализации. Широко развитое явление телескопирования указывает на близповерхностное образование руд месторождения [4].

Наибольшее обогащение тяжелым изотопом  $S^{34}$  показывают продукты ранней, серноколчеданной стадии, представленной почковидными агрегатами пирита (от +2,0 до 0,0‰).

Сульфиды полиметаллической стадии, представленные сфалеритом, халькопиритом, галенитом и пиритом, показали относительно широкий диапазон вариаций значений  $\delta S^{34}$  (от +1,0 до —5,1‰). При условии образования полиметаллических руд из одной порции гидротермального раствора, при равновесной кристаллизации сульфидов, как уже отмечалось, должна была проявиться закономерность в обогащении изотопом  $S^{34}$ :  $FeS_2 > ZnS > CuFeS_2 > PbS$ . Однако, в сосуществующих сульфидах полиметаллической стадии такой закономерности не наблюдается (фиг.

4). Например, в одних случаях пирит изотопно тяжелее халькопирита или сфалерита, в других случаях—легче. Такие изотопные аномалии встречаются в комбинациях из двух желаемых ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{PbS}$ ) сульфидов полиметаллических руд.

Подобные вариации в изотопных значениях можно объяснить неоднократным поступлением порций гидротермальных растворов, несущих цинк, свинец, медь, железо и серу, при неравномерном изменении температуры и парциального давления кислорода на разных участках рудных тел.



Фиг. 4. Изотопный состав серы ассоциирующих сульфидов Ахталъского месторождения. 1—пирит; 2—халькопирит; 3—сфалерит; 4—галенит; 5—борнит.

С увеличением концентрации кислорода и появлением в растворе окисленных соединений серы, возрастает роль обменных изотопных реакций, вызывающих заметное фракционирование изотопов серы. Этим и можно объяснить тот факт, что сульфиды полиметаллической стадии показывают относительно широкий диапазон вариаций значений  $\delta S^{34}$ .

Вопрос о баритовой минерализации в месторождениях Алавердского рудного района рассмотрен нами отдельно. Было установлено, что бариты месторождений образовались в результате частичного окисления серы сульфидов гидротермальных растворов, вследствие чего они в большой степени обогащены тяжелым изотопом  $S^{34}$ .

## Выводы

1. Узкий диапазон вариаций, близость значений  $\delta S^{34}$  к метеоритному уровню позволяют полагать, что сера месторождений Алавердского рудного района имела глубинный, магматический и гомогенный источник.

2. При эволюции гидротермальных растворов происходило закономерное разделение изотопов, что позволило выделить на месторождениях стадии минерализации, отличающиеся по изотопному составу серы.

3. Сульфаты месторождений образовались в результате частичного окисления серы сульфидных растворов, вследствие чего они обогатились тяжелым изотопом  $S^{34}$ .

4. На Шамлугском месторождении проявлена изотопная зональность по вертикали, выражающаяся в обогащении изотопом  $S^{32}$  сульфидов из верхних горизонтов, что связано с режимом кислорода в земной коре.

5. На Шамлугском месторождении по изотопным данным определена температура образования пирит-халькопиритовых руд.

Институт геологических наук  
АН Армянской ССР

Поступила 9.XII.1971.

## Ա. Գ. ՍԵՎՈՒՆՑ

ԱՂԱՎԵՐԴՈՒ ԽՄԲԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԵՐԻ ՀԱՆՔԱՆՅՈՒԹԵՐՈՒՄ ԾՄՄԲԻ  
ԻԶՈՏՈՊՆԵՐԻ ՏԵՂԱԲԱՇԽՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Ալավերդու հանքային շրջանի հանքավայրերի սուլֆիդների և սուլֆատների ալելի բան 300 նմուշներում որոշված է ծծմբի իզոտոպային կազմը:  $\delta S^{34}$  նշանակությունների փոքր տատանումները և նրանց մոտիկ լինելը մետեորիտային մակարդակին թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ Ալավերդու հանքային շրջանի հանքանյութերի ծծմբի աղբյուրը, հոմոգեն, խորքային, մագմատիկ է:

Իզոտոպային տվյալների հիման վրա որոշված են հանքառաջացման օքսիդացման-վերականգնման և ջերմաստիճանային պայմանները, ճշգրտվում ստադիաների հաջորդականությունը: Նշվում է սուլֆիդների ու զեներացիաների հարստացումը ծծմբի թեթև իզոտոպներով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Устинов В. И., Гриненко В. А. Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. «Наука», М., 1965.
2. Виноградое А. П., Гриненко Л. Н., Гриненко В. А., Столяров Ю. М. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Алексеевского меднорудного месторождения (Средний Урал) и некоторые вопросы его генезиса. «Геохимия», № 8, 1969.
3. Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes.—Geochem. J., v. 2, 1, 1968.
4. Парк Ч. Ф., Мак-Дормид Р. А. Рудные месторождения. «Мир», М., 1966.