КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 553.444

Е.И. Ярцев¹, И.В. Викентьев², Н.И. Еремин³

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ И ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ РУД ДЖУСИНСКОГО КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», геологический факультет, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Моscow State University, Faculty of Geology, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1 ΦΓΥБУΗ ИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35

IGEM RAS, 119017, Moscow, Staromonetny lane, 35

Для основных морфологических типов и генераций сульфидов, слагающих руды Джусинского месторождения, изучен изотопный состав серы и проанализировано содержание элементов-примесей с помощью высокочувствительного метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (LA-ICP-MS). Оба вида исследований выполнены для руд месторождения впервые. По геохимии изотопов серы реконструирован ее глубинный магматический источник, внесший в рудообразующий флюид преобладающий вклад. С использованием модулей программы STATISTICA подсчитаны корреляции и выявлены закономерности распределения микропримесей в сульфидных минералах.

Ключевые слова: Джусинское месторождение, колчеданные руды, геохимия изотопов серы, Южный Урал.

The sulfur isotopic composition was studied for the main morphological types and generation of sulfides composing the ore of the Dzhusinsky deposit, and the content of trace elements was analyzed using the highly sensitive method of mass spectrometry with inductively coupled plasma and laser sampling (LA-ICP-MS). Both types of studies were performed for ore deposits for the first time. According to the geochemistry of sulfur isotopes, its deep magmatic source was reconstructed, which made a predominant contribution to the ore-forming fluid. Using the modules of the STATISTICA, correlations were calculated and the patterns of distribution of micro impurities in sulfide minerals were revealed.

Key words: Dzhusinsky ore deposit, massive sulfide ore, geochemistry of sulfur isotopes, Southern Urals.

Введение. Джусинское месторождение — выдающийся для Урала объект с крайне сложной историей формирования. Промышленное содержание Рb и Ва (в дополнение к Cu и Zn) в рудах, повышенная щелочность рудовмещающих вулканитов [Косарев, Артюшкова, 2007], обилие разновозрастных субвулканических и интрузивных тел, интенсивный разноплановый метаморфизм [Ярцев, Викентьев, Прокофьев, 2017; Vikentyev et al., 2017], все это индивидуализирует Джусинское месторождение как уникальный колчеданно-полиметаллический объект среди множества (более 100) Cu- и Cu-Zn-колчеданных месторождений Урала, поэтому любые новые сведения о месторождении принципиально важны. Геологическое строение района и месторождения. Джусинское месторождение (рис. 1) расположено в Теренсайском рудном районе [Косарев, Артюшкова, 2007; Ярцев, Викентьев, Прокофьев, 2017]. Он сложен ирендыкской, карамалыташской и улутауской девонскими свитами, а также нижнекаменноугольными осадочными породами [Еремин и др., 1968]. Нижняя часть разреза представлена ирендыкской свитой андезибазальтового состава (верхний эмс-нижний эйфель [Косарев, Артюшкова, 2007]). Вышележащая карамалыташская свита датируется эйфельским веком среднего девона [Косарев, Артюшкова, 2007] и принадлежит к базальт-андезит-дацит-риолитовой формации. Она подразделяется на две подсвиты:

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии, геохимии и экономики полезных ископаемых, кандидат геол.-минер. н., ст. науч. с.; Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрографии и геохимии РАН, вед. инж.; *e-mail*: yar@geol.msu.ru

² Институт геологии рудных месторождений, минералогии, петрографии и геохимии РАН, докт. геол.-минер. н.; гл. науч. с.; *e-mail*: viken@igem.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии, геохимии и экономики полезных ископаемых, член-корр. РАН, докт. геол.-минер. н., профессор; *e-mail*: eremin@geol.msu.ru

Рис. 1. Карта центрального участка карьера Джусинского месторождения по состоянию на 2013 г.: 1 — кварц-серицит-хлоритовые метасоматиты, 2 -андезиты, 3 -дациты, 4 — ранние габбропорфириты, 5 — поздние габбро-порфириты, 6 диориты магнитогорского интрузивного комплекса, 7 — медноколчеданные и колчеланно-полиметаллические руды, 8 — серноколчеданные руды, 9 геологические границы (а – достоверные, б – предполагаемые), 10 границы уступов карьера с абсолютными высотными отметками



нижнекарамалыташскую преимущественно базальтового и андезибазальтового состава и верхнекарамалыташскую, подразделяющуюся на три толщи. Нижняя толща сложена лавами и туфами дацитового состава, подчиненное значение имеют базальты, андезибазальты и риолиты. Она вмещает Джусинское месторождение и ряд рудопроявлений: Северо-Джусинское-I, -II, -IV и Западно-Джусинское [Ярцев и др., 2018]. Средняя толща представлена андезибазальтами, андезитами, их туфами с подчиненным развитием андезидацитов и дацитов. Верхняя толща состоит из дацитов, риодацитов и их туфов с маломощными прослоями пород основного и среднего состава и вмещает рудопроявления Южно-Джусинское, Северо-Карабутакское [Еремин и др., 1968].

Джусинское месторождение приурочено к локальной зоне смятия, осложняющей Теренсайскую антиклиналь. Рудные тела столбообразной формы локализованы в существенно дацитовой толще. Всего установлено 18 рудных тел, сложенных колчеданно-полиметаллическими, медноколчеданными и серноколчеданными рудами. Она прорвана силлоподобными телами габбро-порфиритов раннеэйфельско-раннеживетского субвулканического комплекса и дайками диоритов раннекаменноугольного магнитогорского комплекса [Ярцев, Еремин, Викентьев, 2017].

Материалы и методы исследований. Изотопный состав серы рудных минералов Джусинского месторождения. Для изучения изотопного состава серы из разных морфологических типов и генераций рудных минералов выделены монофракции сульфидов (табл. 1). Анализы проведены в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии (ИГЕМ РАН). Методика анализа изложена в [Dubinin et al., 2014]. Полученные для рудных минералов значения изотопного состава серы Джусинского месторождения, скорее всего, свидетельствуют о преобладании глубинного магматического источника серы рудообразующего флюида [Гриненко, Гриненко, 1974; Медноколчеданные..., 1992; Викентьев, 2004; Фор, 1989], хотя допускается частичное извлечение серы из вмещающих вулканитов мантийного происхождения. Небольшое отклонение изотопного состава серы галенита — наиболее позднего сульфида — от общего довольно узкого диапазона δ^{34} S =-1,01÷+3,16‰ в сторону отрицательных значений, вероятно, свидетельствует о его кристаллизации из флюида, испытавшего на завершающих стадиях рудообразования влияние верхнекорового (седиментационно-диагенетического, из терри-

Т	а	б	л	И	ц	а	
---	---	---	---	---	---	---	--

1

Изотопный состав серы сульфидов Джусинского месторождения

Ми- нерал	Морфологический тип	Генерация	δ ³⁴ S, ‰			
Ру	Вмещающие метасоматиты					
	Колломорфный	Py1	-1,01			
	Кристаллически-зональный (в рудах)	Py2	2,21			
	Кристаллически-зональный (в ранних габбро-порфиритах)		1,88			
	Азональный (контактово-мета- морфогенный?)	Py3	1,51			
Сср	Серно-колчеданные руды	Ccp1	0,41			
	Зернистый		1,41			
	Сдвойникованный		1,11			
	Кварц-сульфидные жилы за-	Ccp2	1,29			
	полнения		0,26			
Sp	Железистый	Sp1	1,73			
	Маложелезистый	Sp2	-0,40			
Gn	Из поздней ассоциации					

Примечания. Ру — пирит, Сср — халькопирит, Sp — сфалерит, Gn — галенит.

генных осадков) источника. Это подчеркивается аномально высокой долей радиогенного свинца в его составе [Чернышев и др., 2008].

Методы исследований микропримесей в рудных минералах. С помощью метода LA-ICP-MS [Викентьев и др., 2016] проанализированы элементыпримеси в основных генерациях рудных минералов (табл. 2) с применением точечной и профильной абляции с использованием квадрупольного массспектрометра «Thermo XSeries 2» и приставки для лазерной абляции NWR 213 (аналитик В.Д. Абрамова, ИГЕМ РАН). Для большинства минералов выполнен точечный анализ (диаметр пучка лазера 40 мкм), для кристаллически-зонального пирита по профилям через зерно пирита.

Результаты исследований и их обсуждение. Закономерности распределения микропримесей. По данным LA-ICP-MS в пирите колломорфно-зонального строения установлено высокое содержание (n·100 ppm) следующих элементов: Tl, Sb, Bi, As, Co, Cr. Наиболее сильно варьируют значения концентрации As, Co, Sb, Tl. При исследовании кристаллически-зонального пирита содержание микропримесей рассчитано в профилях по сегментам (блокам), выделенным на основании изменения содержания этих четырех элементов, Таблица 2

Содержание микропримесей в сульфидах Джусинского месторождения по данным анализа методом LA-ICP-MS

	l .		1	1	1	1	
Элемент	Py1	Py2	Ccp1	Ccp2	Tnt-Ttr	Ару	
Co	2,32-702	0,44 - 8917	0,24-2,1	0,38 - 3,6	1,38-89	0,23 - 116	
	(71,8)	(104,79)	(0,86)	(1,16)	(21,41)	(6,83)	
n	15	69	3	2	3	6	
As	129 - 12500	80 - 14860	<u>90 — 1380</u>	<u>99 - 281</u>	76000 - 285000	<u>309000 — 750000</u>	
	(1576)	(999,05)	(201,31)	(151,19)	(143441)	(471879,79)	
n	15	74	28	9	12	8	
Ag	0,11 - 174	0,1-133	0.67 - 1440	3,86 - 1573	45 - 5690	0.03 - 19.8	
0	(10,9)	(3,6)	(4,3)	(334,17)	(857,7)	(0,59)	
n	15	74	29	8	12	8	
Au	0,34 - 9,3	0.1 - 6.46	0.02 - 0.92	0.06 - 0.35	0.07	0.15 - 57	
2 10	(1,82)	(0,73)	(0,24)	(0,14)	0,07	(4,09)	
n	14	60	6	2	1	8	
Cd	2,4-20,2	0,15-640	0.39 - 14.8	0,4-3,5	170 - 12500	2,8-5,5	
	(6,65)	1,39	(3,54)	(1,82)	(984,93)	(3,92)	
n	4	31	25	4	12	2	
Sn	0,65-4,8	0,15 - 22,1	<u>1,9 — 119</u>	1,03 - 18,4	_	_	
511	(1,53)	(1,26)	(31,9)	(4,61)			
n	3	44	27	9	_	-	
Sh	0,43 - 3100	0,21 - 6660	0,46-27,5	0,87 - 25,8	9100 - 123000	1,14 - 23,6	
50	(29,22)	(10,04)	(3,04)	(2,33)	(24989,23)	(4,89)	
n	15	68	28	6	12	8	
TI	0.07 - 380	0,01 - 650	0,01-2,05	0,01 - 0,59	0,12 - 0,61	0,01 - 1,8	
11	(12,88)	(1,91)	(0,25)	(0,09)	(0,26)	(0,28)	
n	15	66	23	8	7	6	
D;	0,58 - 307	0,04 - 366	0,02 - 9,9	0,11 - 15,7	21,3 - 9700	0,09 - 26,3	
DI	(35,75)	(5,99)	(1,06)	(1,08)	(654,37)	(1,24)	
n	15	71	27	7	12	7	

Примечания: *n* — число замеров выше предела обнаружения, участвовавших в расчете среднегеометрических значений; Py2 — кристаллически-зональный (из руд); Ару — арсенопирит, Tnt-Ttr — теннантит—тетраэдрит. Прочерк — отсутствие данных. Аналитик В.Д. Абрамова (ИГЕМ РАН). Над чертой — минимальное—максимальное значение содержания микропримесей (ppm), под чертой — среднее геометрическое содержание микропримесей (ppm).

которые обычно рассматриваются как типичные изоморфные примеси в его составе.

Анализ распределения среднегеометрических значений содержания микропримесей по основным рудным генерациям (табл. 2) показал следующее. От ранней генерации пирита (Ру1, колломорфный) к поздней (Ру2, кристаллическизональный) происходит значительное увеличение Cr; снижается концентрация Mn, Ag, Cd, Tl, Bi. В халькопирите от ранней генерации (из медноколчеданных и колчеданно-полиметаллических руд) к поздней (из кварц-сульфидных жил заполнения, проявленных вдоль контактов рудных тел и габбро-порфиритов) происходит сильное увеличение содержания серебра (почти в 80 раз, до ср. геом. 334 ррт) и заметное снижение концентрации Ga, Cd, Sn. Повышенные значения концентрации (относительно других сульфидов) серебра характерны для блеклой руды (ср. геом. 858 ррт), золота — для арсенопирита (до 57 ррт, ср. геом. 4 ррт) по сравнению с остальными сульфидами (ср. геом. 0,14-1,82 ррт).

Изменение содержания некоторых металлов при переходе от ранней генерации минералов к более поздней объясняется процессами перекристаллизации руд и перераспределением элементов, обусловленным их разной подвижностью при метаморфических процессах. Например, при приближении к контакту руды с поздними габбропорфиритами в сульфидах происходит снижение концентрации большинства примесных металлов, например In, Ga, W, Sb, в результате их удаления из кристаллической решетки минералов вследствие контактово-метаморфической перекристаллизации.

Изучение кристаллически-зонального пирита по профилям поперек зон роста выявило неравномерное ступенчатое (соответствующее зонам роста), но без пиков распределение Со, подтверждающее изоморфное вхождение этого элемента в состав пирита.

Анализ корреляции элементов предварительно проводился методом дендрограмм (метод полной связи, расстояния объединения — 1-г Пирсона), в результате чего удалось выявить по 3-6 групп родственных элементов в пирите (колломорфном и кристаллически-зональном), халькопирите (раннем и позднем), сфалерите и галените. Выявлены ассоциации, присущие только конкретному минералу, например, для благородных металлов ассоциации Au-Ag-Cd-Mn в колломорфном пирите, Ag-Au-As в кристаллически-зональном пирите, Tl-Sb-Ag-Pb в раннем халькопирите, Ag-As-Cu-Fe в позднем халькопирите кварц-сульфидных жил заполнения, Bi-Se-Ag-Cu в галените и Cd-Ag-Cr в сфалерите. В позднем халькопирите и галените золото коррелирует с ртутью.

Дальнейшая обработка данных LA-ICP-MS проводилась статистическими методами, как для отдельных минералов, так и всей выборки с целью

нахождений «сквозных» геохимических ассоциаций. Были использованы кластерный анализ, факторный анализ, метод главных компонент. Ассоциации микропримесей, повторяющиеся во всех трех видах статистического анализа, выделены в группы. Методом главных компонент по всей выборке сульфидов выделены следующие ассоциации: Zn-Cd-Hg; Se-Pb-Ag-Bi; W-Mo; Ga-Ge-Sn; Cd-Zn-Hg-Cr-Co-W. Наиболее устойчива ассоциация Zn-Cd-Hg, очевидно, отвечающая сфалериту с его характерными главными (Zn) и примесными (Cd, Hg) элементами.

Аналогичные анализы, выполненные для каждого сульфида в отдельности, выявили в них по 3–4 группы коррелирующих элементов. На основании сходимости результатов факторного анализа, кластерного анализа (построение дендрограмм методом полной связи, расстояния объединения — 1-г Пирсона) и метода главных компонент по методике [Ярцев, Шатагин, 2016] в каждом минерале выделены характерные ассоциации микропримесей (табл. 3).

Таблица 3

Ассоциации элементов-примесей основных генераций рудных минералов

Ми- нера-	Группы ассоциаций элементов-примесей							
лы	Au-Ag	Bi-Se	ртутная	прочие				
Py1	Au-Ag-Cd	Se-Bi	Tl-Sb-Hg					
Py2	As-Au-Ag-Cr		Tl-Sb-Hg	Pb-W				
Ccp1	Au-Ag -Pb- Bi-In	Se-Cu		Te-As				
Ccp2		Sn-Se	Cr-Hg-In	Ga-Ge-Co-W				
Sp	Cd-Ag-Au-Cr		Hg-Bi-Ga-Sn	In-Tl-W				
Gn	Au-Cr	Ag-Se	Hg-Bi-In					
Tnt- Ttr	Ag-As; Au-Sn-Te	Bi-Se						
Ару		Au-Bi-Se		Ge-Ag-In				

Примечания. Ру2 — кристаллически-зональный (из руд); Ару — арсенопирит, Tnt — теннантит, Ttr — тетраэдрит. Полужирным выделены «сквозные» элементы-примеси для каждой выделенной ассоциации.

Сходимость выделенных групп удовлетворительная и сводится к незначительным различиям, что свидетельствует о наличии геолого-минералогических оснований для выделения этих геохимических ассоциаций. Помимо характерных только для данного минерала прослеживаются и «сквозные» группы примесей, встречающиеся в разных сульфидах, например, ассоциация Au-Bi-Se в арсенопирите, Bi-Se в блеклой руде и колломорфном пирите; корреляция золота с серебром в пирите1-2, халькопирите и сфалерите.

Заключение. Поскольку содержание Au в арсенопирите на несколько порядков выше, чем в блеклой руде, можно предположить, что золото, коррелирующее в арсенопирите с Bi и Se, пере-

Этап рудообразования		Синвулканический				Метаморфогенный				Гипоргониций
Стадии Минералы		Предрудного Серно- метасоматоза колчеданная		Полиметаллическая		Ранней регенерации	Контактового метаморфизма		Регионального метаморфизма (Поздней регенерации)	пипергенный
Главные	Py	1		3	υβD₂gv ₁	3	X ōC1	— 4 —	■3■-4-	
	Сср	L	- 1	2	Г	3	X		3	
	Sp	L		1 2	Г	2			••••2•••	
	Gn						X			
	Qz				Г					
	Cal									
e	Tnt-Ttr Apy	L	-		Г		×			
HHP	Brt									
епе	Ser						X			
Второст	Chl		-		Г					
	Cv									
	Cct	L	-		Г					
	Mog						X			
одкие	Mag									
	Ср Ан		-		Г		$\mathbf{\vee}$			
-	Au									

Рис. 2. Схема последовательности минералообразования на Джусинском месторождении: Ру1 — вмещающих метасоматитов, Ру2 — колломорфный и концентрически-зональный, Ру3 — кристаллически-зональный, Ру4 — азональный, Сср1 — из серноколчеданных руд, Сср2 — зернистый и сдвойникованный, Сср3 — жил заполнения, Sp1 — железистый, Sp2 — маложелезистый; Gn — галенит, Qz — кварц, Cal — кальцит, Tnt — теннантит, Ttr — тетраэдрит, Ару — арсенопирит, Brt — барит, Ser — серицит, Chl — хлорит, Cv — ковеллин, Cct — халькозин, Mag — магнетит, Gp — гипс (эндогенный), 9βD₂ef₁ — раннеэйфельские субвулканические габбро-порфириты (предрудные), 9βD₂gv₁ — раннеживетские субвулканические габбро-порфириты (позднерудные), δC₁ — дайки магнитогорского раннекаменноугольного интрузивного комплекса

шло туда в процессе синметаморфического роста его кристаллов, развивающегося псевдоморфно по блеклой руде. Таким образом, с учетом изложенных данных, составлена схема последовательности минералообразования на месторождении (рис. 2), отражающая как синвулканические ассоциации, так и поздние наложенные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Викентьев И.В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, 2004. 344 с.

Викентьев И.В., Абрамова В.Д., Иванова Ю.Н. и др. Микропримеси в пирите золото-порфирового месторождения Петропавловское (Полярный Урал) по данным LA-ICP-MS // Докл. РАН. 2016. Т. 470, № 3. С. 326–330.

Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974, 274 с.

Еремин Н.И., Воробьев В.И., Петрова Г.С., Яковлев Г.Ф. Теренсайский рудный район // Палеозойский *Благодарности.* Аналитические исследования проводились в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН).

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00693-П).

вулканизм и колчеданные месторождения Южного Урала. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1968. С. 177–208.

Косарев А.М., Артюшкова О.В. Джусинский палеовулканический комплекс: стратиграфическое положение, геохимические особенности, геодинамические реконструкции // Геол. сборник. № 6 / ИГ УНЦ РАН. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2007. С. 174–180.

Медноколчеданные месторождения Урала. Условия формирования / Под ред. С.Н. Иванова. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. 308 с.

Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.

Чернышев И.В., Викентьев И.В., Чугаев А.В. и др. Источники вещества колчеданных месторождений Урала по результатам высокоточного MC-ICP-MS изотопного анализа свинца галенитов // Докл. РАН. 2008. Т. 418, № 4. С. 530–535.

Ярцев Е.И., Бурмистров А.А., Викентьев И.В. Закономерности локализации и прогноз оруденения на Джусинском колчеданно-полиметаллическом месторождении (Южный Урал) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 2. С. 48–58.

Ярцев Е.И., Викентьев И.В., Прокофьев В.Ю. Минералого-геохимические свидетельства контактового преобразования руд Джусинского колчеданно-полиметаллического месторождения (Южный Урал) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2017. № 1. С. 39–44.

Ярцев Е.И., Еремин Н.И., Викентьев И.В. Субвулканические габбро-порфириты, интрузивные диориты и колчеданное оруденение Джусинского месторождения (Южный Урал) // Докл. РАН. 2017. Т. 476, № 2. С. 197–199.

Ярцев Е.И., Шатагин Н.Н. Статистический анализ геохимических ассоциаций субвулканических образований основного состава Джусинского колчеданно-полиметаллического месторождения, Южный Урал // Изв. вузов. Геология и разведка. 2016. N 5. C. 34–40.

Dubinin A.V., Dubinina E.O., Demidova T.P. et al. Stable isotope evidence for the Bottom Convective Layer homogeneity in the Black Sea // Geochem. Transact. Amer. Chem. Soc. L., 2014. Vol. 15, N 3. P. 1–16. doi: 10.1186/1467-4866-15-3.

Vikentyev I.V., Belogub E.V., Novoselov K.A., Moloshag V.P. Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the Urals. Ore geology // Ore Geol. Rev. 2017. Vol. 85. P. 30–63.

> Поступила в редакцию 03.12.2018 Поступила с доработки 27.02.2019 Принята к публикации 27.02.2019