

ГАЛИНА ГЕННАДЬЕВНА ПАВЛОВА*

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИДЕРИТ-СУЛЬФОСОЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ЮГА СИБИРИ

(Рис. 2, Табл. 2)

Резюме: Приведены результаты изучения минерального состава жильной сидерит-сульфосольной минерализации, развитой в герцинских прогибах Алтае-Саянской складчатой области. Среди минералов резко преобладают сидерит и сульфосоли Cu и Pb. Во многих сульфидах и сульфосолях установлены необычно высокие содержания Bi. Рассмотрены вопросы изоморфизма Sb и Bi в сульфидах и сульфосолях. Процесс формирования гидротермальных жил разделяется на 4 стадии минерализации. Приведены данные о зональности сидерит-сульфосольных жил, физико-химических условиях их формирования, изотопном составе серы.

Abstract: Investigation results of mineral composition of the vein siderite-sulphosalt mineralization, occurred in Hercynian depressions of the Altai-Sayany folding region are presented. Siderite and sulphosalts of Cu and Pb are predominate among minerals. Extraordinary high contents of Bi in many sulphides and sulphosalts have been established. The problems of Sb-Bi isomorphism in sulphides and sulphosalts have been considered. The process of hydrothermal vein formation is divided into 4 mineralization stages. Data on siderite-sulphosalt vein zoning, physics-chemistry conditions of their formation, sulphur isotope composition are presented.

В складчатых структурах юга Сибири в пределах позднегерцинских прогибов широко развита низкотемпературная гидротермальная минерализация, представленная жилами и жильными зонами сидеритового и сидерит-сульфосольного состава. Ее формирование связано с интенсивно проявленными в этом регионе процессами мезозойской тектономагматической активизации, сопровождавшейся проявлением глубинного базальтоидного и щелочно-базальтоидного магматизма и формированием парагенетически связанного с ним рудного комплекса эпitherмальных месторождений: никель-кобальтовой арсенидной, свинцово-цинковой, флюоритовой, сидерит-сульфосольной и сурьмяно-ртутной рудных формаций (Кузнецов и др., 1978; Оболенский — Оболенская, 1982; Борисенко и др., 1984). Сидерит-сульфосольные жилы характеризуются сложным минеральным составом, в котором преобладают сульфосоли Cu и Pb. В жилах установлено около 60 минералов (табл. 1). Главными гипогенными минералами являются тетраэдрит, бурнонит, халькостит, арсенопирит и пирит. Среди жильных минералов преобладают сидерит, кварц и анкерит, среди гипергенных — гидроокислы Fe и Mn, малахит, азурит и гематит. Остальные минералы относятся к числу второстепенных и редких.

* Г. Г. Павлова, Институт геологии и геофизики Сибирского отделения АН СССР, Университетский пр. 3, Новосибирск 90.

Т а б л и ц а 1

Минеральный состав сидерит-сульфосольных жил

М и н е р а л ы		
Рудные	Нерудные	Гипергенные
Тетраэдрит Фрейбергит Халькостибит (Bi-халькостибит) Бурнонит Халькопирит Пирит Арсенопирит Цинкениит Sb-арсенопирит	Кварц Сидерит Анкерит Гидрослюда	Гетит, гидрогетит Гидроокислы Mn Малахит Азурит Гематит
Гудмундит Антимонит Джемсонит (Bi-антимонит) Хоробетсуит (Sb-висмутин) Висмутин Плагионит Пирротин Марказит Галенит Сфалерит Леллингит (Sb-леллингит) Ульманнит Герсдорфит Bi самородный (Sb-висмут) Sb самородная (Bi-сурьма)	Кальцит Барит Углистое вещество Каолинит Хлорит Халцедон Флюорит Графит	Самородная Cu Самородное Ag Самородная S Куприт Валентинит Сенармонит Ярозит Борнит Халькозин Ковеллин Биндгеймит Скородит Гипс Эритрин Кермезит Бисмут Бисмутит

На различных проявлениях сидерит-сульфосольные жилы заметно отличаются по минеральному составу. Можно выделить несколько типов минерализации: тетраэдритовый, халькостибит-тетраэдритовый, цинкениитовый, бурнонит-тетраэдритовый и галенит-бурнонитовый. В жилах тетраэдритового типа главным рудным минералом является тетраэдрит, в качестве второстепенных присутствуют халькостибит, халькопирит, а также хоробетсуит, пирит, арсенопирит, леллингит, самородный висмут и висмутин. Висмут преимущественно содержится в халькостибите, хоробетсуите, в меньшей мере входит в состав висмутина и встречается в самородном состоянии. Халькостибит-тетраэдритовые жилы характеризуются довольно простым набором главных минералов: халькостибит,

тетраэдрит, количественные соотношения которых колеблются в широких пределах. Второстепенные минералы — халькопирит, пирит, арсенопирит, леллингит, самородный висмут, висмутин. Очень редко встречается бурнонит, семсейит, цинкениит. Главной особенностью этого типа минерализации является широкое развитие Bi, основным носителем которого служит халькостибит.

В состав цинкениитовых жил, кроме цинкениита, входят тетраэдрит, джемсонит, бурнонит, халькостибит, пирротин, гудмундит, самородные Sb и Bi, реже марказит, семсейит, хороветсуит, антимонит и плагионит.

Бурнонит-тетраэдритовый тип отличается преобладанием сульфосолей Pb и Cu — бурнонита, тетраэдрита, семсейита, а также наличием пирита, арсенопирита, леллингита, халькопирита, галенита, висмутина, сфалерита, самородных Bi и Sb. Висмут здесь связан главным образом в самородном висмуте, висмутине и отчасти в виде изоморфной примеси в сульфидах и сульфосолях.

Галенит-бурнонитовый тип выделяется преимущественным развитием свинцовых минералов — галенита, бурнонита, а также присутствием сфалерита, фрейбергита, тетраэдрита, Ni-Co-содержащих минералов, халькопирита. Bi концентрируется в самородном виде и в висмутине.

Характерной особенностью минерального состава сидерит-сульфосолевых жил является широкое развитие висмутовых и Bi-содержащих минералов. К ним относятся самородный висмут, висмутин, хороветсуит — промежуточный член изоморфного ряда антимонит-висмутин, а также Bi-содержащие халькостибит ($1-14\%$), тетраэдрит (до $2,6\%$), цинкениит ($2-6,5\%$), бурнонит (до $1,3\%$), семсейит (до $1,5\%$), джемсонит (до $1,3\%$), гудмундит (до $2,3\%$). Изучение особенностей их химического состава методами рентгеноспектрального микроанализа позволило получить новые интересные данные об изоморфизме Bi и Sb в сульфидах и сульфосолях. Широкий изоморфизм Bi и Sb установлен в ряду антимонит-висмутин. В составе сидерит-сульфосолевых жил кроме антимонита и висмутина обнаружены минералы с промежуточным составом — Bi-содержащий антимонит (от $0,13$ до 19% Bi); хороветсуит, в котором отношения Sb и Bi колеблются от $3:2$ до $2:3$; и Sb-содержащий висмутин, в котором установлено до 18% Sb (рис. 1). По экспериментальным данным Шпрингера и Лафламма (Springer — Laflamme, 1971), полная смесимость в системе Sb—Bi—S наступает при температуре выше 200°C . Изучаемые нами гидротермальные жилы формировались при температурах ниже 200°C , что свидетельствует о полной смесимости антимонита и висмутина в природной обстановке при низких температурах. Изоморфизм Sb и Bi установлен в халькостибите и других сульфосолях, что подтверждается обратно пропорциональной зависимостью содержания сурьмы от концентрации висмута (рис. 2). Вхождение Bi в кристаллическую решетку халькостибита благоприятствует изоструктурность халькостибита и его висмутового аналога — эмплектита.

Явления изоморфизма свойственные и самородным Bi и Sb. Самородный висмут содержит до 13% Sb, а в самородной сурьме обнаружено от 17 до 30% Bi (рис. 1). Наши результаты подтверждают экспериментальные данные о том, что Sb и Bi способны образовывать непрерывный

ряд изоморфных смесей, устойчивых и при низкой температуре (Б е т х т и н, 1950.)

Формирование сидерит-сульфосольных жил происходило в ходе длительного многостадийного гидротермального процесса, в котором отчетливо выделяются 4 стадии минерализации: кварц-сидеритовая, арсенопирит-леллингитовая, сидерит-сульфосольная и поздняя сульфидная (табл. 2). Стадийные ассоциации минералов сложены одним или несколькими минеральными парагенезисами.

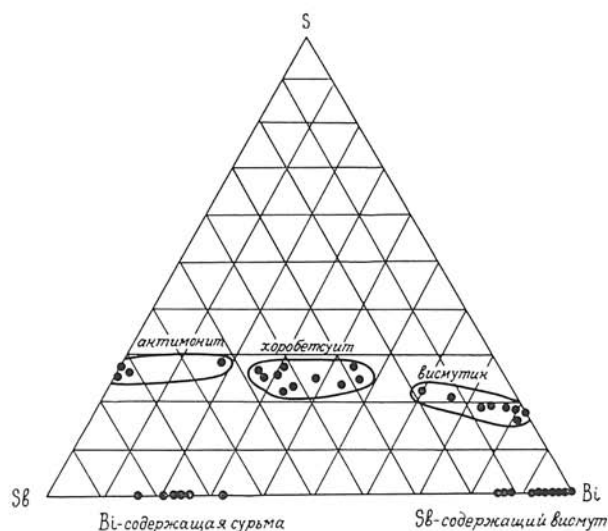


Рис. 1. Состав минералов изоморфного ряда антимонит-висмутин.

Первой стадии соответствует образование безрудных сидеритовых жил, широко распространенных на территории позднепалеозойских прогибов. В первую стадию образуются Fe-карбонаты, кварц и незначительное количество сульфидов и гематита. В ее составе выделяется два парагенезиса: кварц-карбонатный и пирит-халькопиритовый. Продукты второй стадии явно наложены на образования предыдущей и отделены от них периодом проявления тектонических движений и дробления пород. В состав второй стадии входят также 2 парагенезиса: основной — сложен кварцем, арсенопиритом, леллингитом, пирротинном, и более поздний, в составе которого гудмундит, самородная сурьма и висмут. Вторая стадия по составу преимущественно железисто-мышьяковая. К концу стадии появляются минералы сурьмы — гудмундит, Sb-арсенопирит. С третьей стадией связано отложение основных количеств Cu, Pb, Sb, Bi, преимущественно в виде сульфосолей. Внутри стадийной ассоциации выделяется 4 парагенезиса: ранний сурьмяный, тетраэдрит-халькостибитовый, сидерит-блеклорудный и поздний свинцовый. Третья стадия начинается отло-

жением сурьмяных и сурьмяно-свинцовых минералов (антимонита, цинкениита, джемсонита, плагионита). Позднее образуются $Sb-Cu$ сульфосоли — тетраэдрит и халькостибит, интенсивно замещающие игольчатые минералы раннего парагенезиса. Минералообразование последующего парагенезиса знаменуется повсеместным развитием Fe -карбонатов, вслед за которыми идет формирование существенно медных минералов — халькопирита, тетраэдрита, фрейбергита, а также самородных Bi и Sb . В состав позднего свинцового парагенезиса входят бурнонит и семсейит. Четвертая — сульфидная стадия представлена одним парагенезисом. Слагающие его минералы — простые сульфиды Pb , Zn , Cu , Fe , Bi , а также самородные Bi и Sb , развиваются за счет более ранних сульфосолей, замещая их вплоть до образования полных псевдоморфоз. Сульфосоли Cu и Pb в составе этого парагенезиса не установлены.

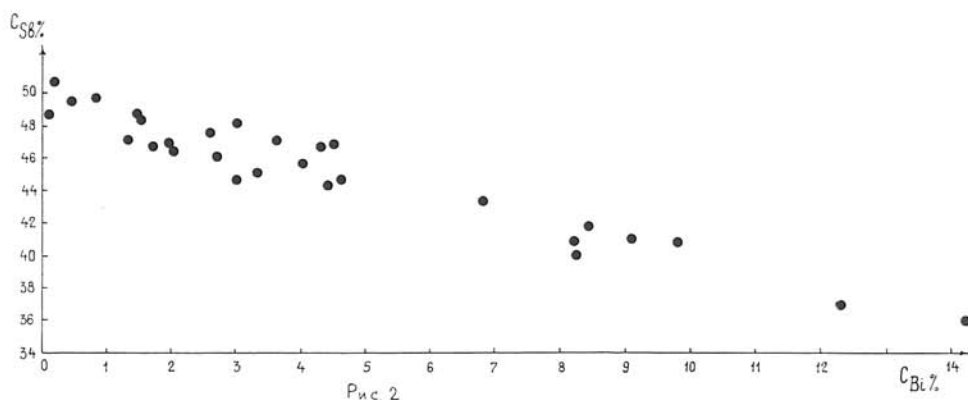


Рис. 2. Содержание сурьмы и висмута в халькостибите.

Изучение взаимоотношений минералов позволило определить порядок очередности выделения $Pb-Sb$ сульфосолей, который соответствует описанной Бородаевым (1978) обратной последовательности кристаллизации минералов в системе $Pb-Sb-S$. В течение гидротермального процесса последовательно во времени отлагались минералы со все большим отношением Pb/Sb : антимонит-цинкениит-джемсонит, плагионит-бурнонит-семсейит-галенит.

Продукты каждого из минеральных парагенезисов неодинаково интенсивно проявлены в пределах отдельных протяженных жильных зон. В некоторых из них устанавливается отчетливая латеральная зональность, выражающаяся в последовательной смене по простиранию одних типов сульфосолевой минерализации другими (с востока на запад): тетраэдритовый, халькостибит-тетраэдритовый, цинкениитовый, бурнонит-тетраэдритовый и галенит-бурнонитовый. Коренным образом в этом направлении меняется минеральный состав жил. На восточном фланге зоны преобладают сульфосоли Cu , очень редко встречаются сульфосоли свинца.

Т а б л и ц а 2

Результаты рентгеноспектрального микроанализа минералов
сидерит-сульфосольных жил

Минералы	Содержание элементов, мас. %									
	Cu	Sb	S	Bi	Fe	Pb	Zn	As	Ag	Сумма
Тетраэдрит	37,1	28,1	24,7	2,6	6,6	0	0,43	1,4	0,29	100,9
Bi-халькостибит	24,4	37,3	22,9	12,4	1,3	—	0,08	0,23	0,41	99,1
Цинкениит	0,6	39,3	22,0	6,3	0,01	31,2	0	0,11	0,04	99,5
Семсейит	0	27,7	19,2	1,3	0,04	51,4	0	0	0,09	99,7
Джемсонит	0,09	34,6	21,6	1,2	2,8	38,9	0,05	0,08	0,05	99,4
Плагионит	0,05	35,9	20,6	4,3	0,66	37,7	0,03	0,12	0	99,4
Гудмундит	2,8	54,8	16,1	2,3	25,9	—	—	0,51	—	100,1
Хоробетсуит	0,10	45,3	24,9	27,9	1,3	0,43	0	0,17	0,01	100,1
	0,92	29,3	22,6	45,9	—	0,28	0,53	0,13	0,23	99,9
Sb-висмутин	0,31	18,6	21,2	59,6	0,01	0,27	0,03	0,65	0,57	100,7
	0,48	13,6	20,8	64,2	0,06	0,23	0	0,12	0,12	99,4
Bi-содержащая сурьма	0,09	68,0	0,07	30,5	0,12	—	—	1,79	0,02	100,6
Sb-содержащий висмут	0,09	9,4	4,2	96,3	0,03	—	—	0,01	0,03	100,0
	1,9	12,5	0,03	88,2	0,17	—	—	0,02	0,02	102,8

Pb—Sb сульфосоли становятся преобладающими минералами в центральной части зоны, в то время как медные сульфосоли приобретают второстепенное значение. Дальше по зоне в западном направлении главными минералами становятся сульфосоли Pb — бурнонит и семсейит, но наряду с ними присутствует и тетраэдрит. Западный фланг зоны представлен в основном сульфидами и сульфосолями Pb (галенит, бурнонит), а медные сульфосоли (тетраэдрит, фрейбергит) присутствуют в подчиненном количестве.

Заметно меняются по простиранию зоны содержания отдельных элементов в одних и тех же минералах. Так, содержание Bi в халькостибите меняется от 14 % на восточном фланге зоны до 1—2 % на западном, а в цинкениите от 6,5 до 0,36 %. Большая часть висмута на восточном фланге находится в виде изоморфной примеси в халькостибите, количество висмутин и самородного висмута незначительно. На противоположном фланге висмут преимущественно находится в самородном состоянии и в составе висмутин, а также в виде изоморфной примеси в других минералах. В этом же направлении уменьшается содержание Fe в тетраэдрите от 6,6 до 2,9 %. Количество Zn в блеклой руде, наоборот, нарастает от 0,1 до 4,2 %. В арсенопирите повышается содержание Co от 0,09 до 3,35 % и Ni от 0,03 до 4,1 %. Содержание ртути меняется от 0,1 до $1 \cdot 10^{-5}$ % (по штучным пробам).

Для изучения физико-химических условий образования сидерит-сульфосольной минерализации было проведено исследование флюидных

включений в жильных минералах — кварце, сидерите, барите, кальците. Первичные включения в этих минералах, приуроченные к центральным частям кристаллов либо к зонам их роста, состоят из раствора, газа, жидкой уголекислоты и кристаллов галита в тех или иных сочетаниях ($ж + г$, $ж + г + \text{галит}$, $ж + г + Ж_{CO_2}$, $Ж_{CO_2} + г$). Исследования показали, что минеральные парагенезисы первой стадии минералообразования формировались в интервале температур от 180 до 70 °С. Причем ранние включения в центральных частях кристаллов кварца гомогенизируются при более низкой температуре (70—90 °С), чем включения из более поздних зон роста кварца и сидерита. Флюидные включения в кварце гомогенизировались при 140—178 °С, а в сидерите — при 110—115 °С. В кальците этой же стадии двухфазовые включения гомогенизировались при 112—100 °С, а трехфазовые ($ж + г + \text{галит}$) — при 130 °С. Это свидетельствует о прогрессивном нарастании температур гидротермального процесса в первую стадию.

Включения в кварце арсенопирит-леллингитовой стадии обнаруживают температуру гомогенизации от 170 до 150 °С, а в мелких кристаллах кварца сидерит-сульфосольной стадии — 175—140 °С. По данным гомогенизации включений в кальците поздней сульфидной стадии получена температура 112—100 °С, в барите — 90—60 °С.

Таким образом, общий интервал температур гомогенизации включений в изученных минералах 180—60 °С. В течение процесса минералообразования наблюдается сначала нарастание температур, а затем снижение. На общем фоне возможны локальные внутривостадийные изменения этого параметра гидротермального процесса.

В составе растворов флюидных включений, определенном криометрическим методом (Борисенко, 1977), преобладающими компонентами солевыми являются NaCl и CaCl₂. В газовой фазе методом рамановской спектроскопии установлены CO₂, CH₄ и N₂. Растворы отличаются высокими концентрациями солей: NaCl — от 4 до 24,5 %; CaCl₂ — от 20,5 до 37,5 %.

Изучение изотопного состава серы минералов сидерит-сульфосольных жил показывает, что вероятным источником этого элемента являлись вмещающие девонские породы, на что указывает сходство изотопного состава серы сульфидов и вмещающих углистых сланцев, а также жильного барита и осадочных сульфатов девонских отложений этого района.

Изотопный состав серы сульфидов в целом характеризуется широкими вариациями $\delta^{34}S$ от -5,4 до +13,3 ‰. Однако большинство значений укладывается в интервал +4,5 — +13,3 ‰, что свидетельствует о существенном обогащении сульфидов тяжелым изотопом серы. Характерно, что минералы, относящиеся к одной генерации, на различных проявлениях имеют близкие значения $\delta^{34}S$, которые отличаются от $\delta^{34}S$ минералов других генераций. Ранние генерации сульфидов несколько более обогащены тяжелым изотопом по сравнению с поздними (халькопирит-1 +11,0 — 11,7 ‰, халькопирит-2 +7,9 — 9,5 ‰). Последовательно отлагавшиеся сульфиды сидеритовых жил демонстрируют увеличение $\delta^{34}S$ от ранних парагенезисов к поздним: галенит-1 +4,9 — 5,2 ‰—цинкениит +5,8 ‰—халькостибит +7,5 — 8,3 ‰—халькопирит +11,0 — 11,7 ‰—те-

траэдрит $+6,5 - 9,0 \text{ ‰}$ → бурнонит $+13,3 \text{ ‰}$. Для минералов заключительных стадий (халькопирита, галенита) значения $\delta^{34}\text{S}$ колеблются от $+9,5$ до $-3,5 \text{ ‰}$, что указывает на облегчение изотопного состава серы к концу гидротермального процесса.

Прямыми аналогами изученных объектов являются месторождения халькопирит-сидеритовой формации, распространенные в пределах Спишско-Гемерского рудогорья в Чехословакии. К ним относятся некоторые гидротермальные жилы, расположенные между селениями Праковце и Койшов в районе Гельницы (Зеген Готт, Отакар Михаэли, Глюк — а у ф, Анна Релихова и другие) (Háber, 1970; Рудные формации..., 1978). Их сходство выражено не только в минеральном составе руд, последовательности отложения минеральных парагенезисов, зональности оруденения, но и в близости физико-химических параметров процесса минералоотложения, связи оруденения с процессами тектоно-магматической активизации этих регионов.

ЛИТЕРАТУРА

- БЕТЕХТИН, А. Г., 1950: Минералогия. Госгеолиздат, Москва, 956 г.
- БОРИСЕНКО, А. С., 1977: Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии. Геол. и геофиз. (Москва), 8, с. 16—27.
- БОРИСЕНКО, А. С. — ЛЕБЕДЕВ, В. И. — ТЮЛЬКИН, В. Г., 1984: Условия образования гидротермальных кобальтовых месторождений. Наука, Новосибирск, 170 с.
- БОРОДАЕВ, Ю. С., 1978: Минеральные ассоциации в системе Pb-Sb-S на месторождениях разных типов. Геол. руд. Месторожд. (Москва), XX, 1, с. 52—62.
- КУЗНЕЦОВ, В. А. — ОБОЛЕНСКИЙ, А. А. — ВАСИЛЬЕВ, В. И. — БОРИСЕНКО, А. С., 1978: Ртутное оруденение Монголии. В кн.: Геология и генезис редкометалльных и полиметаллических месторождений Сибири, ред. Кузнецов, В. А., Наука, Новосибирск, с. 5—27.
- ОБОЛЕНСКИЙ, А. А. — ОБОЛЕНСКАЯ, Р. В., 1982: Критерии связи эпитермального оруденения с магматизмом. В кн.: Критерии прогнозной оценки эндогенного оруденения Алтае-Саянской области. Наука, Новосибирск, с. 96—107.
- РУДНЫЕ ФОРМАЦИИ КАРПАТО-БАЛКАНСКОЙ ОБЛАСТИ, 1978: 238 с.
- SPRINGER G. — LAFLAMME J. H., 1971: The system Bi_2S_3 — Sb_2S_3 . Canad. Mineralogist (Ottawa), 10, 5, с. 847—853.
- HÁBER, M., 1980: Mineralogicko-geochemický a paragenetický výskum hydrotermálnych žíl v oblasti medzi Prakovcami a Kojšovom (Spišsko-gemerské rudohorie). Západ. Karpaty, Sér. Mineral. Petrogr. Geochém. Lož. (Bratislava), 7, с. 7—133.

Рукопись получена 26 мая, 1986 г.

The author is responsible for language correctness and content.