

Оловосодержащий халькопирит полиметаллических руд Скалистого рудопоявления (Центральный Таймыр)

Григорьева А.В.^{ID}, Сидорова Н.В., Волков А.В.^{ID}

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, grig357@mail.ru

Аннотация. В результате микрозондового изучения внутреннего строения халькопирита выявлена незакономерная зональность, обусловленная неравномерным распределением олова, и представленная полосчатыми, пятнистыми, иногда перистыми зонами, обогащенными этим элементом. В ассоциирующих с выделениями халькопирита кристаллах кварца установлены тонкозернистые включения минералов олова (станнина и станноидита). Кроме того, в кварце отмечены мелкие выделения полидимита. По трещинам в халькопирите выявлены мелкие кристаллы касситерита. Широкое развитие оловянной минерализации свидетельствует о возможности открытия в пределах Центрального Таймыра коренных и россыпных месторождений олова.

Ключевые слова: Центральный Таймыр, Скалистое, минералогия руд, халькопирит, олово, зональность.

Tin-bearing chalcopyrite of polymetallic ores of Skalisty ore occurrence (Central Taimyr)

Grigorieva A.V.^{ID}, Sidorova N.V., Volkov A.V.^{ID}

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, grig357@mail.ru

Abstract. As a result of a microprobe study of the internal structure of chalcopyrite an irregular zonalinity was revealed, due to the uneven distribution of tin, and represented by striped, spotted, sometimes feathery zones enriched with this element. Fine-grained inclusions of tin minerals (stannin and stannoidite) have been found in quartz crystals associated with chalcopyrite secretions. In addition, small polydimite secretions are noted in quartz. Small crystals of cassiterite have been identified through cracks in chalcopyrite. The widespread development of tin mineralization indicates the possibility of the discovery of indigenous and placer tin deposits within the Central Taimyr.

Keywords: Central Taimyr, Skalisty, mineralogy of ores, chalcopyrite, tin, zonality.

Введение

В центральной части Таймыра по результатам геологоразведочных работ выделен перспективный на полиметаллы Таймырозерский рудный район (Проскурнин и др., 2015), в пределах которого в 1960-х гг. были открыты несколько Pb-Zn-месторождений и многочисленные рудопоявления (рис. 1). Однако крайняя труднодоступность и полное отсутствие инфраструктуры осложняют изучение этих месторождений. Зона развития серебросодержащей полиметаллической минерализации протягивается на северном склоне и в осевой части гор Бырранга. Она прослеживается от верхнего течения р. Бол. Боотанкага до оз. Суровое на 130 км и далее к востоку.

Pb-Zn минерализация приурочена к кварц-карбонатным жилам, зонам брекчий и линейным штокверкам, локализованным в среднекаменноугольно-пермских терригенных толщах, туфах верхней перми и нижнего триаса (шайтанская и зверинская объединенные свиты) и долеритах быррангского комплекса (Проскурнин и др., 2015).

В статье обсуждаются новые данные по минералогии Скалистого рудопоявления, расположенного в 20 км западнее месторождения Гора Геологов (рис. 1). Образцы для исследований были любезно предоставлены зав. отделом ВСЕГЕИ д.г.-м.н. В.Ф. Проскурниным. Главная цель выполненных исследований – выявить минеральные формы олова, высокие концентрации которого были установлены ранее в полиметаллических рудах Таймыроозерского рудного района (Волков и др., 2022).



Рис. 1. Положение рудопоявления Скалистого в пределах Таймыроозерского полиметаллического района.

Fig. 1. The position of the Skalisty ore occurrence within the Taimyrdzherzsk polymetallic region.

Методы исследования

Из коллекции образцов были изготовлены прозрачные и полированные шлифы, которые затем изучались оптическими методами (Nikon Polarizing Microscope ECLIPSE 50i POL) для определения вмещающих пород и выявления сульфидной минерализации в них. Для выявления форм нахождения минералов использовался сканирующий электронный микроскоп JSM-5610LV (Япония) в отраженных электронах (BSE COMPO), отображающий контраст в зависимости от среднего атомного номера элемента, а также в характеристических рентгеновских лучах. Работа выполнена в кристаллохимической лаборатории ИГЕМ РАН, аналитики Л.В. Левицкая, Л.О. Магазина. Химический состав рудных минералов исследован на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 фирмы JEOL в полированных шлифах в лаборатории анализа минерального вещества, Центр коллективного пользования ИГЕМ РАН, аналитик Е.В. Ковальчук. Химические формулы минералов олова определены в соответствии с данными Международной Комиссии по новым минералам (Флейшер, 1990).

Халькопиритовая минерализация

Халькопиритовая минерализация установлена в гематит-карбонатных крутопадающих жилах и прожилках в терригенных породах. Распределение содержаний рудных минералов в этих жилах крайне неравномерно. По данным ICP-MS, в изученном образце содержания главных металлов следующие: Cu – 1.65 %, Ag – 73.4 г/т, Sn – 90 г/т. Вмещающая масса обр. 30056/2 представлена карбонатным материалом группы доломита-анкерита (Anc) с очаговыми выделениями гидроксидов Fe (рис. 2 а).

Халькопирит (Csp) – преобладающий рудный минерал в образце, встречается в крупных выделениях неправильной формы, размеры которых достигают 1 см и более, в которых отмечаются локальные участки, обогащенные сурьмой, свинцом, серебром и железом. Эти элементы образуют собственные минералы группы тетраэдрита и бурнонита, находящиеся в халькопирите в виде тонкозернистых включений (рис. 2 г, д). На рисунке 2 (г) четко выделяется зона распространения сульфосолой в халькопирите, что объясняется более поздним (по сравнению с халькопиритом) образованием этих минеральных фаз. По трещинам в халькопирите развиты гидроксиды железа (рис. 2 в), в которых в виде дендритовидных агрегатов выделяется гидросульфат железа – $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Сфалерит менее распространен и образует небольшие (до 100 мкм) островки в железисто-карбонатной матрице (рис. 2 а), а также встречается в виде тончайших микро-слоек в халькопирите, ориентированных в одном направлении (рис. 2 б).

Галенит содержится в небольшом количестве, и наблюдается в виде мелких реликтов в англезите, который образует тонкие сращения с сульфосолями Cu, Pb и Ag (рис. 2 е). Вследствие тонких

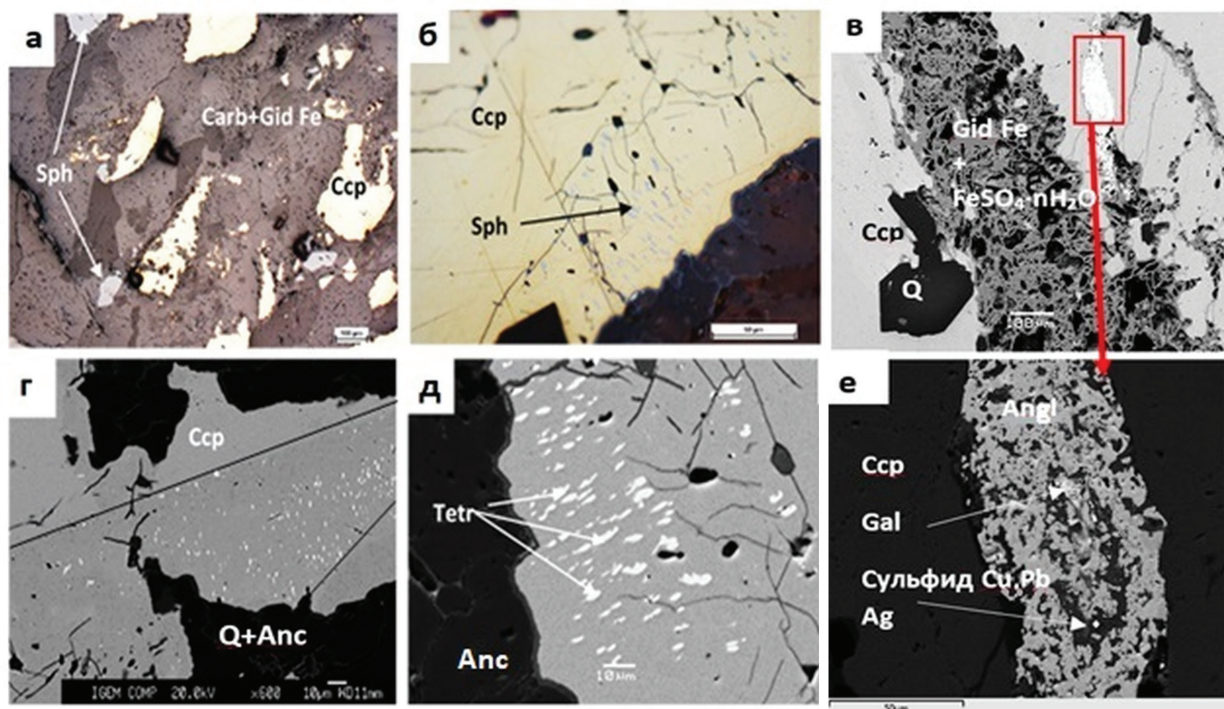


Рис. 2. Формы выделения сульфидов, обр. 30056/2: а – ксеноморфные выделения халькопирита (Ccp) и сфалерита (Sph) в железистых карбонатах, отраженный свет, николи X; б – тонкие микрослоистые выделения сфалерита (Sph) в халькопирите (Ccp), отраженный свет, николи X; в – выделение гидросульфата Fe в гидроксидах Fe по трещинам в халькопирите; г, д – сульфосоли серебра (гр. тетраэдрита – Tetr) в халькопирите; е – тонкие агрегаты англезита (Angl – PbSO_4) и сульфосолей Cu, Pb, Ag с реликтами галенита (Gal) в поле развития халькопирита (Ccp). Изображение в отраженных электронах.

Fig. 2. Forms of sulfide occurrence, sample 30056/2: (a) xenomorphic segregations of chalcopyrite (Ccp) and sphalerite (Sph) in ferruginous carbonates, reflected light, nicol X; б – thin microlayer sphalerite (Sph) in chalcopyrite (Ccp), reflected light, nicol X; (v) precipitation of Fe hydrosulfate in Fe hydroxides along cracks in chalcopyrite; г, д – silver sulfosalts (tetrahedrite group – Tetr) in chalcopyrite; e – fine aggregates of anglesite (Angl – PbSO_4) and sulfosalts of Cu, Pb, Ag with relics of galena (Gal) in the field of chalcopyrite (Ccp). Image in reflected electrons.

выделений последних (5–10 мкм) и кружевных срастаний их с англезитом, нет возможности точно установить к каким минеральным видам они относятся.

Анализ химического состава показывает, что в обр. 30056/2 состав халькопирита близок к стехиометрическому, а примеси (Zn, Cd, Ni, Mn и Co) устанавливаются спорадически, не превышая порог определения этих элементов. Сфалерит содержит большое количество примесей: устойчивые – Cd (0.7–0.9 мас. %), Cu (0.05–0.34 мас. %), Hg (0.18–0.22 мас. %), а также спорадические – In, Mn, Ag, Sn (табл. 1). Минералы группы тетраэдрита отличаются высоким содержанием таких элементов как Cu, Sb, Fe, Ag, крайне неравномерным их распределением, нестехиометричностью состава и преобладанием содержания серы над металлами.

Полидимит в кварце содержится в единичных зернах и имеет поликомпонентный состав: кроме Co и Ni в нем содержатся такие элементы, как Fe, Cu, Sn и Zn, распределение которых в кристалле крайне неравномерно. На рисунке 3 (е) хорошо виден более светлый участок, обогащенный Cu и Sn (Sn – 9.68 мас. %, Cu – 13.62 мас. %) и более темная часть кристалла, где содержание этих элементов на порядок ниже (табл. 2).

Станноидит имеет не стехиометричный химический состав (табл. 2), он образует как единичные тонкие выделения около 10 мкм (рис. 3 б), так и сростки с халькопиритом (рис. 3 д), причем, в некоторых случаях (рис. 3 б), он имеет зональное строение: в центральной части (темное) обогащен германием (табл. 2). Халькопирит в этих сростках содержит повышенное содержание олова. *Касситерит* выделяется в гидроксидах железа в виде тонкозернистых зерен неправильной формы (рис. 3 в) размерами 5–7 мкм, по химическому составу обогащен железом (табл. 2).

Таблица 1. Химический состав сульфидов, РСМА, мас. % (обр. 30056/1,2)

Table 1. Chemical composition of sulfides, РСМА, wt. % (model 30056/1,2)

Элементы	Cd	Fe	S	Zn	In	Mn	Hg	Cu	Ag	Sn
Сфалерит	0.74	1.77	32.49	63.58	0.02	0.02	0.22	0.34	0.16	0.03
	0.87	2.00	32.62	64.29	0.03	0.01	0.18	0.05		
Элементы	Cu	S	Zn	Fe	Cd	Ni	Mn	Co		
Халькопирит	34.36	35.00	0.00	30.20	0.02	0.04	0.03	0.03		
	33.74	35.08	0.04	30.48	0.00	0.01	0.08	0.03		
	34.90	34.61	0.00	29.88	0.00	0.03	0.00	0.05		
Элементы	Sb	Zn	S	Ag	As	Cu	Hg	Fe	Bi	Pb
Группа тетраэдрита	14.15	1.42	29.08	5.82	0.01	32.62	0.09	19.65	0.06	0.09
	26.90	2.79	25.11	9.69	0.04	31.32	0.16	6.73	0.05	0.08

Примечание: Аналитик Е.В. Ковальчук.

Формы нахождения олова

В выделениях халькопирита были установлены отдельные кристаллики кварца (рис. 2 в), содержащие в виде микровключений минералы олова станноидит и станнин (рис. 3 а, б, г), а также микрокристаллы полидимита (рис. 3 е). Размеры выделений этих минералов не превышают 10 мкм, но они образуют заметные скопления в кварце. Местами халькопирит пересекается трещинками,

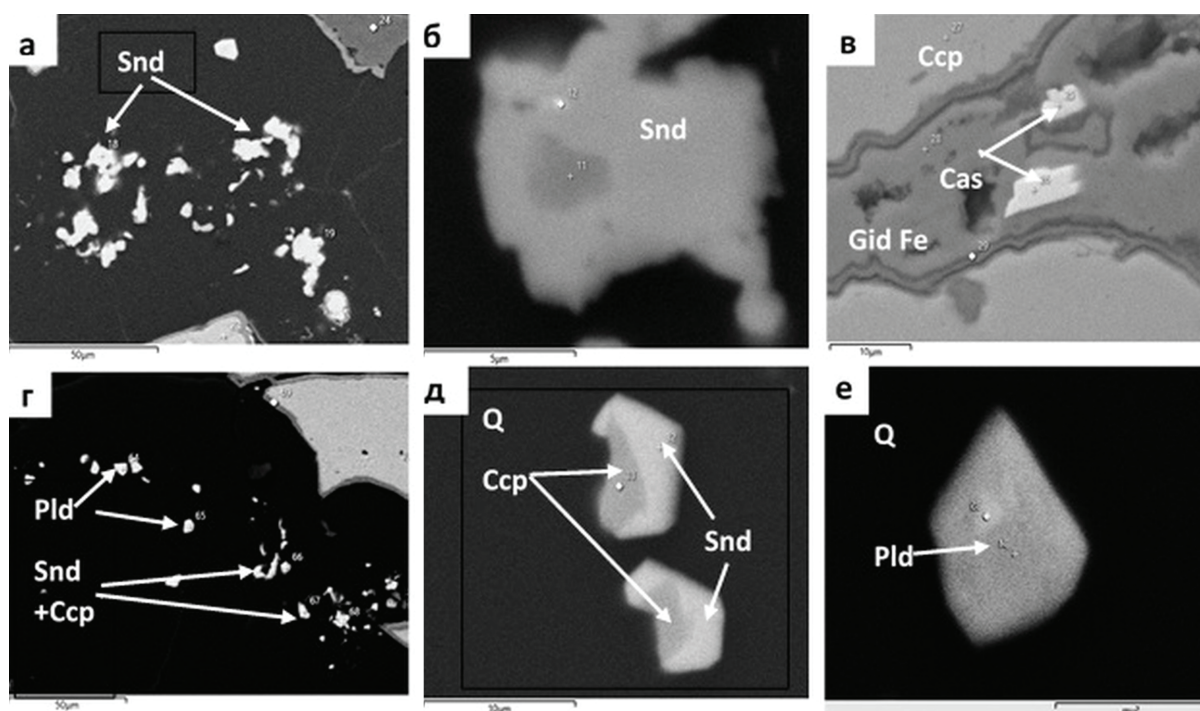


Рис. 3. Минералы олова и никеля в кварце в поле развития халькопирита. а – скопление зерен станноидита (Snd) в кварце (размер частиц 10–25 мкм); б – зерно станноидита, в центральной части обогащенное Ge; в – выделение касситерита (Cas) в гидроксидах Fe; г – скопление зерен полидимита (Pld) и сростков станноидита (Snd) с халькопиритом (Ccp), размер 7–10 мкм; д – сростки халькопирита, обогащенного Sn и станноидита (Snd); е – кристалл полидимита (Pld), размер 5 мкм. Изображение в отраженных электронах. Аналитик Магазина Л.О.

Fig. 3. Minerals of tin and nickel in quartz in the field of chalcopyrite. а – accumulation of grains of stannoidite (Snd) in quartz (particle size 10–25 μm); б) stannoidite grain enriched in Ge in the central part; в) segregation of cassiterite (Cas) in Fe hydroxides; г) accumulation of grains of polydymite (Pld) and intergrowths of stannoidite (Snd) with chalcopyrite (Ccp), size 7–10 μm; д) intergrowths of chalcopyrite enriched in Sn and stannoidite (Snd); е) polydymite crystal (Pld), size 5 μm. Image in reflected electrons. Analyst Magazina L.O.

выполненными гидроксидами железа, в которых выявлены мелкие частицы (около 5 мкм) касситерита (рис. 3 в). Химический анализ полидимита ((Co,Ni)₃S₄), станноидита (Cu₈(Fe,Zn)₃Sn₂S₁₂ и касситерита (SnO₂) приведен в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав Sn и Ni, Co-содержащих минералов, PCMA, мас. % (обр.30056/2)

Table 2. Chemical composition of Sn and Ni, Co-containing minerals, PCMA, wt. % (mod.30056/2)

Элементы	S	Fe	Co	Ni	Cu	Sn	Zn	O	Ge
Полидимит	43.43	2.05	24.04	29.08	1.44	0.68			
	38.82	5.49	14.18	17.61	13.62	9.68	2.3		
Станноидит	30.73	3.95			28.92	26.67	10.67		
	28.55	4.21			29.65	26.21	11.12		
	27.26	5.59			32.31	27.45	10.8		
	32.32	13.53			32.16	16.27	7.04		0.28
Касситерит		3.61				75.97		21.51	

Примечание: Аналитик Е.В. Ковальчук.

Зональное строение халькопирита

При изучении халькопирита в характеристических рентгеновских лучах было выявлено его зональное строение, обусловленное неравномерным распределением олова в нем. По линии профиля А–Б (расстояние 26.9 мкм) выполнено сканирование фрагмента выделения халькопирита, в результате которого по интенсивности импульсов в секунду определяется содержание каждого элемента. Было выполнено 500 импульсов для каждого элемента, соответствующих содержанию этого элемента в конкретной точке. На рисунке 4 а и 4 а 1 (съемка участка при большом контрасте), показан фрагмент крупного выделения халькопирита. Установлено, что более светлые участки этого фрагмента содержат повышенное количество Sn, по сравнению с темными, в которых содержание олова близко к нулю. Для определения химического состава и распределения олова в халькопирите была выбрана линия профиля сканирования А–Б (рис. 4 б). Ниже (рис. 4 б 1 и 4 б 2) показан этот фрагмент в характеристических рентгеновских лучах для Fe и Sn с соответствующими спектрами содержаний этих элементов. На представленных фотографиях отражено четкое обратно пропорциональное распределение содержаний Fe и Sn по линии профиля сканирования, что отражено в химическом составе халькопирита из темных и светлых участков. В таблице 3 приводятся наиболее характерные химические составы халькопирита по профилю А–Б.

Содержание олова в халькопирите варьирует от 0 до 2.18 мас. % (табл. 3).

Закключение

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Сульфидная минерализация рудопроявления Скалистое связана с кварц-карбонатно-железистыми жилами и прожилками и крайне неравномерно распределена в них.
2. Серебро находится в рудах в виде собственных минералов группы тетраэдрита, которые распределены в виде включений в халькопирите.
3. Цинк присутствует как в виде сфалерита, образующем очаговые выделения в железисто-карбонатной массе или тонкие включения в халькопирите, так и входит в состав сульфосолей.
4. Выделения халькопирита заметно обогащены оловом. Олово содержится как в виде собственных минералов (касситерита, стннина и станноидита), так и в виде примеси в халькопирите. По трещинам в халькопирите выявлены мелкие кристаллы касситерита.
5. В результате микрозондового изучения внутреннего строения халькопирита выявлена незакономерная зональность в последнем, обусловленная неравномерным распределением олова, и представленная полосчатыми, пятнистыми, иногда перистыми зонами, обогащенными этим элементом
6. Развитие оловянной минерализации свидетельствует о возможности открытия в пределах Центрального Таймыра коренных и россыпных месторождений олова.

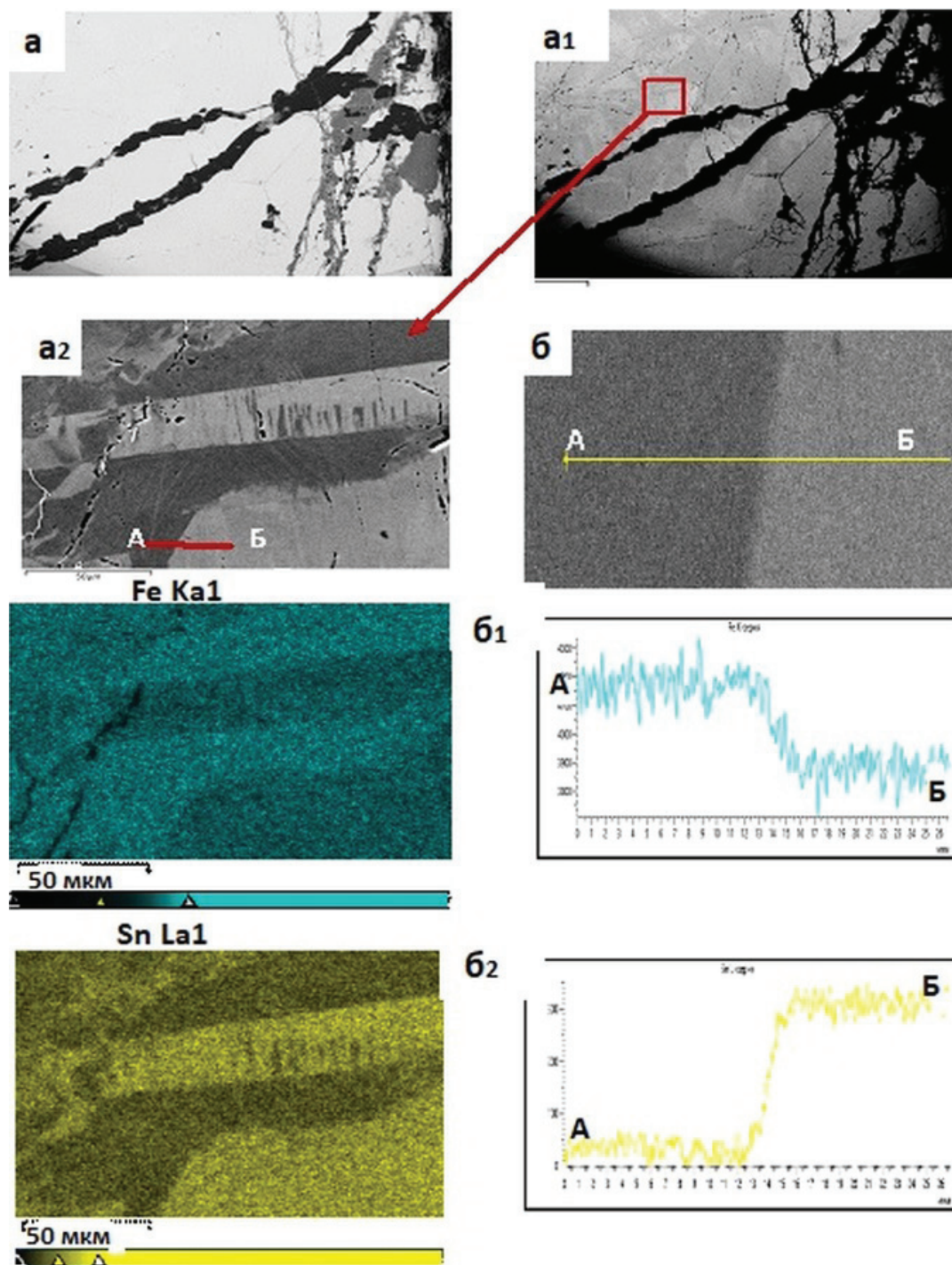


Рис. 4. Зональное строение выделений халькопирита в обр. 30056/2. а – участок крупного выделения халькопирита в железистых карбонатах; а1 – тот же участок при высоком контрасте; а2 – фрагмент рисунка а1 – зональное строение халькопирита; б – линия профиля сканирования; б1 – распределение железа на выделенном участке (слева – в характеристических рентгеновских лучах; справа – спектр распределения Fe); б2 – распределение олова на выделенном участке (слева – в характеристических рентгеновских лучах; справа – спектр распределения Sn). Изображение в отраженных электронах и характеристических рентгеновских лучах. Аналитик Л.В. Левицкая.

Fig. 4. Zonal structure of chalcopyrite segregations in sample 30056/2. а – area of large chalcopyrite segregation in ferruginous carbonates; а1 – the same area with high contrast; а2 – fragment fig.а1 – zonal structure of chalcopyrite; б – scan profile line; б1 – distribution of iron in the selected area (on the left – in characteristic X-rays; on the right – Fe distribution spectrum); б2 – distribution of tin in the selected area (on the left – in the characteristic X-rays; on the right – the distribution spectrum of Sn). Image in reflected electrons and characteristic x-rays. Analyst L.V. Levitskaya.

Таблица 3. Химический состав халькопирита (мас. %) по линии профиля А–Б
 Table 3. Chemical composition of chalcopyrite (wt. %) along the A–B profile line

№№ п/п	Элементы				Формулы
	S	Fe	Cu	Sn	
1	34.31	29.22	34.09	2.04	$\text{Cu}_{1.00}(\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03})_{1.00}\text{S}_{1.99}$
2	34.59	29.58	34.59	1.53	$\text{Cu}_{1.01}(\text{Fe}_{0.98}\text{Sn}_{0.02})_{1.00}\text{S}_{1.99}$
3	34.34	29.61	34.44	1.62	$\text{Cu}_{1.00}(\text{Fe}_{0.98}\text{Sn}_{0.03})_{1.01}\text{S}_{1.98}$
4	34.42	29.84	34.08	1.37	$\text{Cu}_{1.00}(\text{Fe}_{0.99}\text{Sn}_{0.02})_{1.01}\text{S}_{2.00}$
5	35.09	30.46	34.82	0.51	$\text{Cu}_{1.00}(\text{Fe}_{0.99}\text{Sn}_{0.01})_{1.00}\text{S}_{1.99}$
6	34.88	29.58	34.53	2.1	$\text{Cu}_{1.00}(\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03})_{1.00}\text{S}_{2.00}$
7	34.31	29.77	34.19	1.5	$\text{Cu}_{1.00}(\text{Fe}_{0.99}\text{Sn}_{0.02})_{1.01}\text{S}_{1.99}$
8	34.32	29.31	34.63	1.73	$\text{Cu}_{1.01}(\text{Fe}_{0.98}\text{Sn}_{0.03})_{1.01}\text{S}_{1.99}$
9	34.42	29.42	34.71	2.18	$\text{Cu}_{1.01}(\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03})_{1.00}\text{S}_{1.99}$
10	34.53	30.7	34.19	0.89	$\text{Cu}_{0.99}(\text{Fe}_{1.01}\text{Sn}_{0.01})_{1.02}\text{S}_{1.98}$
11	34.76	30.81	34.31	0.47	$\text{Cu}_{0.99}(\text{Fe}_{1.02}\text{Sn}_{0.01})_{1.03}\text{S}_{1.99}$
12	34.79	30.84	34.02	0.21	$\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.99}$
13	34.93	31.18	34.36	0	$\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.02}\text{S}_{1.99}$
14	34.80	30.87	34.29	0.28	$\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.99}$
15	34.68	31.38	34.31	0.3	$\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.02}\text{S}_{1.98}$
16	34.86	31.08	34.06	0.23	$\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{1.01}\text{S}_{1.99}$
17	34.59	31.36	34.5	0	$\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.03}\text{S}_{1.97}$
18	34.58	31.01	34.13	0.13	$\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{1.02}\text{S}_{1.98}$

Примечание: анализы № 1–11 – со светлой части фрагмента; № 12–18 с темной части фрагмента.
 Аналитик Л.В. Левицкая

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации
 (грант № 13.1902.21.0018, соглашение 075-15-2020-802).

Литература

- Проскурнин В.Ф., Гавриш А.В., Шнейдер Г.В. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия: Таймырско-Североземельская. Лист S-47 – оз. Таймыр (зап. часть). Объяснительная записка. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015. 424 с.
- Волков А.В., Галямов А.Л., Мурашов К.Ю. Геохимические особенности руд Суровоозерского Pb-Zn месторождения (Центральный Таймыр) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. Т. 19. С. 33–36.
- Флейшер М. Словарь минеральных видов. Москва: «Мир», 1990.