

УДК 553.411.071:549(477.62)

УМОВИ УТВОРЕННЯ АЛЮМІНІТОВОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ В ПІВДЕННОМУ ДОНБАСІ ЗА ІЗОТОПНИМИ ДАНИМИ

В. Устинов¹, В. Гриненко¹, В. Артеменко², О. Артеменко²

¹*Інститут геохімії та аналітичної хімії ім. В.І. Вернадського РАН
117975 РФ, м. Москва, вул. Косигіна, 19*

²*Кримське відділення
Українського державного геологорозвідувального інституту
95017 Україна, м. Сімферополь, просп. Кірова, 47/2
E-mail: imr@utel.net.ua*

Для визначення умов утворення алюмініту застосовано інтраструктурний ізотопний метод, а також ізотопний аналіз сірки й кисню супутніх мінералів алюмініт-гіпс-піритової асоціації з нижньокам'яновугільних теригенно-карбонатних комплексів Південного Донбасу. Отримані ізотопні характеристики сірки й кисню сульфідів і сульфатів дають змогу простежити послідовність процесів та умови утворення досліджуваних мінералів.

Ключові слова: алюмініт, гіпс, пірит, кварц, інтраструктурний ізотопний метод, сірка, кисень, золото-ртутне зруденіння, теригенно-карбонатна формація, Південний Донбас.

Для з'ясування умов утворення алюмініту на ділянці розвитку золото-ртутної мінералізації в Південному Донбасі ми використали інтраструктурний ізотопний метод дослідження, а також ізотопний аналіз сірки й кисню головних супутніх мінералів алюмініт-гіпс-піритової асоціації. Аналізи виконані в ГЕОХІ РАН, методика досліджень описана у працях [2, 3].

Алюмініт $Al_2[(OH)_4 | SO_4] \cdot 7H_2O$ виявлено під час регіональних мінералогічних досліджень східніше с. Стила в нижньокам'яновугільних теригенно-карбонатних породах у корінному заляганні [1, 6], а також на Микитівському ртутному родовищі. Раніше в Україні алюмініт описали в Криму (у районі Керченського півострова) в зоні окиснення сірконосних вапняків, де він асоціює з гіпсом, ярозитом, самородною сіркою [5]. Імовірно, під час досліджень алюмініт часто пропускають, тому що візуально він подібний до каолініту, дикіту й інших мінералів низькотемпературних гідротермальних родовищ.

Алюмініт трапляється в породах верхньої частини турнейського і візейського ярусів нижнього карбону Південного Донбасу в інтервалі 100–150 м, аж до перекиривних палеогенових глин, у подошві яких наявні алюмінітові стяжіння (жовна). Залягання рудних покладів алюмініту щодо вмісних карбонатних порід стратиформне, згідне, рідше – січне. Алюмініт складає центральні частини субпластових і січних піритових тіл і прожилків, часто в асоціації з гіпсом і кварцом. У зоні окиснення, де пірит заміщений гідроксидами заліза, алюмініт асоціює з гетитом, гідро-гетитом, ярозитом, гіпсом, мелантеритом. Видима потужність окремих прошарків

досягає 0,5–1,0 м, довжина – перших десятків метрів. У розрізі порід турне–візе подібні субпластові тіла гіпс-алюмініт-кварц-піритового (чи гетитового) складу повторюються декілька разів. Утворення алюмінітових стяжін у підшві шару палеогенових глин, що перекривають карбонові доломіти, може бути пов'язане з надходженням по тріщинах газоподібного сірководню, який розчинявся в насичених киснем метеорних водах. Його окиснення привело до сірчаноокислотного вилугування алюмосилікатних порід і нагромадження алюмініту й інших сульфатів.

Доломіт, який вміщує алюмінітову мінералізацію, сірий, середньо-дрібнозернистий, постійно містить тонке вкраплення вуглецевої речовини. У темно-сірих різновидах кількість вуглецевого матеріалу помітно зростає, він концентрується в міжзерновому просторі у вигляді шлірів і згустків. У карбонатній породі вирізняються тонкі різноорієнтовані прожилки, вивпнені кальцитом, доломітом, родохризитом. З цією жильною асоціацією звичайно пов'язані пірит і пізній ідіоморфний кварц. Пірит у доломітах утворює дрібні вкраплення, а також прожилкові й масивні скупчення.

В асоціації з масивним піритом для алюмініту характерні щільні виділення блакитнувато-білого кольору. Розвивається мінерал в інтерстиціях зерен піриту разом із пізнім прозорим кварцом, бухтоподібно проникає в піритові маси. В асоціації з гіпсом алюмініт утворює білі землясті й пилоподібні маси, друзоподібні агрегати. У цих зразках також наявні пірит, кварц, кальцит, селадоніт. Гіпс, найпізніший мінерал асоціації, утворює таблитчасті кристали розміром до 2–3 см, жилкуваті виділення, що перетинають жилки алюмініту, розвивається вздовж контактів піриту з алюмінітом.

В алюмініті виявлено дуже тонкі пилоподібні вкраплення, рідше грудкуваті, сплутано-волокнисті виділення органічної речовини. У крайових частинах алюмінітових скупчень розвивається селадоніт. Асоціація алотріоморфнозернистого кварцу з тонколускуватими агрегатами селадоніту й алюмініту часто заповнює інтерстиції між кристалами піриту.

Хімічний склад алюмініту, визначений за штучними пробами, в цілому близький до теоретичного, відрізняється лише за наявністю домішки CO_2 (ймовірно, через включення карбонату), мас. %: Al_2O_3 – 29,99; CaO – 0,37; MgO – 0,13; K_2O – 0,03; Na_2O – 0,11; SO_3 – 25,17; CO_2 – 6,77; H_2O^- – 21,42; H_2O^+ – 15,55; сума – 99,54. Спектральним аналізом в алюмініті виявлено незначні домішки Cu , Pb , Zn , Mo , Mn , Be , V , Bi , Tl , Sc , Ag , причому в алюмініті, який асоціює з масивним піритом, зафіксовано підвищений вміст Mo , V , Be , Sc (на порядок і більше). У мінералі в асоціації з гіпсом нема Co і Tl , зате наявне срібло.

Дані рентгеноструктурного аналізу підтверджують діагностику мінералу. Головні лінії на рентгенограмах: 9,0 (10); 7,9 (10); 6,4 (4); 3,71 (10); 3,43 (4). Густина мінералу становить 1,70–1,79 г/см³.

Термограми досліджуваних зразків алюмініту типові для цього мінералу. На еталонній термограмі фіксують фазові перетворення та хімічні реакції в мінералі, що супроводжуються ендо- й екзотермічними ефектами при 200, 800 і 900°C [4]. Ендотермічний ефект при 225–240°C відповідає виділенню молекулярної води. Друга ендотермічна реакція відбувається при 880–910°C (розпад мінералу на Al_2O_3 і SO_3). На кривій, що характеризує ендотермічний ефект при 225°C, простежується перегин на позначці 330°C, що свідчить про зміну швидкості процесу. Екзотермічні

перетворення, що супроводжуються на кривих ДТА досліджуваних зразків ефектом при 820–870°C, відповідають кристалізації Al_2O_3 і $Al_2(SO_4)_3$.

За геологічними спостереженнями виділено два типи алюмініту: гідротермальний (первинний) і гіпергенний. Переважає первинний алюмініт – масивний, білий, біло-блакитний, який утворює досить міцні агрегати в тісній асоціації з піритом, кварцом, карбонатом, селадонітом, гіпсом. Вторинний алюмініт – білий, кремово-білий, пухкий, порошкоподібний, асоціює головню з гіпсом і гідроксидами заліза.

Для визначення умов утворення алюмініту, виявленого на Сильській ділянці, ми застосували інтраструктурний ізотопний метод дослідження, а також ізотопний аналіз сірки й кисню головних супутніх мінералів алюмініт-гіпс-піритової асоціації [9]. Результати ізотопного аналізу вивчених мінералів наведені в таблиці.

Ізотопні характеристики алюмініт-гіпс-піритової асоціації

Номер зразка	Мінерал	$\delta^{34}S, \text{‰}$		$\delta^{18}O, \text{‰}$			
		S^{2-}	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	OH^-	H_2O	SiO_2
СТ-13	Пірит	-38,0					
	Гіпс		-31,1	-0,8		-10,0	
СТ-74	Пірит	-37,1					
	Алюмініт		-33,3	13,9	-0,5	-10,3	
	Кварц						17,9
СТ-181	Пірит	-34,2					
	Кварц						15,6
СТ-187	Пірит	-38,3					
	Алюмініт		-33,4	14,3	0,7	-10,7	
	Гіпс		-31,1	-1,2		-9,7	
СТ-104	Алюмініт		-34,3	12,1	-5,0		

Примітка. Аналізи виконані в ГЕОХІ РАН (м. Москва). Аналітики В. Устинов, В. Гриненко.

Передусім привертає увагу збагачення мінералів цієї асоціації ізотопом ^{32}S : значення $\delta^{34}S$ у піриті є в межах від -37,1 до -38,3 ‰, в алюмініті – від -33,3 до -34,3 ‰, у гіпсі – близько -31,0 ‰. Такі низькі значення $\delta^{34}S$ виразно свідчать про участь в утворенні цих мінералів біогенного сірководню – продукту редукції сульфатів.

Зазначимо, що задана асоціація становить інтерес з погляду вивчення фракціонування ізотопів кисню в сульфат-іоні, якого зазнав бактеріальний процес редукції. Згідно з нашою моделлю [3], зміна ізотопного складу кисню в залишковому сульфаті залежить від швидкості редукції, частки залишкового сульфату й ізотопного складу кисню води. Сульфат пластових вод часу утворення рудовмісних осадових порід має значення $\delta^{34}S$ у середньому близько 15 ‰ і $\delta^{18}O$ – близько 15 ‰. Різниця у значеннях $\delta^{34}S$ вірогідного сульфату пластових вод (15 ‰) і сірководню (близько -35 ‰) становить 50 ‰, що свідчить про досить повільний процес редукції. За такої швидкості бактеріального процесу ізотопний склад кисню сульфату повинен збагачуватися важким ізотопом у більшому масштабі, ніж ізотопний склад сірки. Однак з отриманих нами даних для вивченої асоціації сульфідних і сульфатних мінералів очевидні зовсім інші закономірності. Можна зробити висновок, що процес редукції сульфату відбувався не *in situ*, а у віддаленому місці, ймовірно, в газовому покладі. І тільки сірководень надходив у зону відкладення сульфідів, а потім і сульфатів, з вилученого гомогенного джерела. Цей висновок ґрунтується також на

тому факті, що в разі локального відновлення сульфатів простежуються значніші варіації ізотопного складу сірки сульфідів і сульфатів, а головне – повинна бути велика різниця у значеннях $\delta^{34}\text{S}$ сульфідів і сульфатів.

Важливо наголосити, що гіпс за ізотопними критеріями не є залишковим продуктом редукції, про що свідчать низькі значення як $\delta^{34}\text{S}$, так і $\delta^{18}\text{O}$ в групі SO_4^{2-} (від $-0,8$ до $-1,2$ ‰). Сульфати з таким ізотопно легким киснем утворюються за низькотемпературного окиснення сульфідної сірки у воді з $\delta^{18}\text{O}$ від -5 до -12 ‰. Це підтверджене й ізотопним складом кристалізаційної води гіпсу ($\delta^{18}\text{O} = -10$ ‰), який, за теоретичними розрахунками й експериментальними даними, повинен бути збагачений приблизно на 2 ‰, порівняно з водною фазою розчину (-12 ‰) у діапазоні від 10 до 100°C . Звідси випливає, що гіпс є утворенням, яке виникло в геологічних умовах, близьких до денної поверхні; кристалізація його відбувалася в низькотемпературних умовах за участю кисню ізотопно легких поверхневих вод.

Значне розходження значень $\delta^{18}\text{O}$ сульфатної та гідратної складових алюмініту, ймовірно, пов'язане з відсутністю ізотопно-кисневої внутрішньомінеральної рівноваги і свідчить, що ізотопний склад кисню сульфат-іона сформувався раніше і в умовах, що відрізнялися від початку кристалізації алюмініту.

Високий вміст ізотопу ^{18}O в сульфатній групі алюмініту є наслідком утворення її при підвищеній температурі в умовах ізотопно-обмінної реакції з водою. Ізотопно-киснева рівновага в системі сульфат-іон-вода виникає в природних умовах, зазвичай, починаючи з 150°C . За такої температури різниця в ізотопному складі кисню між цими компонентами досягає 12 ‰, і, отже, процес відбувався за участю води, що мала $\delta^{18}\text{O}$ близько 2 ‰. Такі ізотопні параметри води, в якій сформувався ізотопний склад кисню сульфат-іона, звичайно характерні для міжформаційних вод, тобто поверхневих вод, що потрапляють на глибокі горизонти порід в умови підвищеної температури [7].

Оскільки кристалізаційна вода алюмініту і гіпсу ідентична за ізотопним складом кисню, то можна припускати, що нагріті води надходили в зону циркуляції поверхневих вод з $\delta^{18}\text{O} = -12$ ‰, що приводило до різкої зміни температури і рН (геохімічний бар'єр), і в цих умовах кристалізувався алюмініт. Завдяки кінетичним параметрам ізотопного обміну $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ значення $\delta^{18}\text{O}$ сульфатної групи, що утворює алюмініт, успадковує таке значення високотемпературного сульфат-іона.

Для визначення температурного режиму кристалізації алюмініту можна використати ізотопний склад кисню групи OH^- , бо різниця значень $\delta^{18}\text{O}$ групи OH^- і мінералотворного розчину залежить від температури [8]. Оскільки група OH^- і кристалізаційна вода в алюмініті формуються в умовах ізотопно-кисневої рівноваги з мінералотворним розчином, то різницю значень $\delta^{18}\text{O}$ між цими компонентами можна використовувати для обчислення температури кристалізації алюмініту. Отримані дані свідчать про утворення алюмініту за температури $100-180^\circ\text{C}$, що підтверджує його низькотемпературний гідротермальний генезис.

Цікаві дані отримано за так званним вторинним алюмінітом. Різниця значень $\delta^{18}\text{O}$ OH^- -групи ($-5,0$ ‰) і поверхневої води (-12 ‰) значно менша, ніж у первинного алюмініту, і, отже, вторинний алюмініт кристалізувався за вищої температури, близько 180°C . Нижчі значення $\delta^{18}\text{O}$ сульфатної групи такого алюмініту теж можуть бути пов'язані з вищою температурою ізотопного обміну кисню сульфат-іона і води. Вища температура кристалізації зразка алюмініту Ст-104 за ізотопним гео-

термометром ніяк не узгоджується з припущенням про його вторинне (гіпергенне) походження, а навпаки – дає змогу припустити його ранніше утворення, ніж зразків первинного гідротермального алюмініту (зразки Ст-74, Ст-187).

Кварц, що асоціює з алюмінітом, за даними вивчення газиво-рідинних включень, кристалізувався за температури близько 100°C; отже, кристалізувався він з водної фази розчину з $\delta^{18}\text{O}$ від –3 до –8 ‰. Ймовірно, такі значення $\delta^{18}\text{O}$ розчину відображають результати змішування гарячих підземних і холодних поверхневих вод.

Порівняно висока температура формування сульфат-іона алюмініту дає змогу зробити висновок, що сірководень окиснювався до сульфату в заданих геологічних умовах практично повністю, оскільки за одночасної наявності сірководню й сульфат-іона при 200°C між цими формами вже за 50 год настає ізотопна рівновага, і різниця в значеннях $\delta^{34}\text{S}$ досягає 22 ‰ [7].

Отримані ізотопні характеристики сірки й кисню сульфідів і сульфатів дають змогу простежити послідовність і умови формування досліджуваних мінералів:

- спочатку сірководень, що надходив із зовнішнього джерела (газового покладу, де він був разом із вуглеводнями), утворював пірит під час взаємодії з залізом;
- у разі зміни геологічних умов частина сірководню надходила в зону гарячих вод, які містили кисень чи інший окиснювач, що привело до утворення сульфат-іона; сульфат-іон за підвищеної температури і, ймовірно, низьких значень рН мав ізотопно-кисневий обмін з водою; змішування цих мінеральних розчинів з поверхневими водами привело до утворення алюмініту;
- частина сірководню, можливо, трохи пізніше надходила у воду, що мала поверхневу температуру і рН близько 7, і шляхом окиснення трансформувалася в гіпс;
- однозначно визначено гідротермальну низькотемпературну (100–180°C) природу алюмініту в турне-візейських доломітах нижнього карбону.

Отже, отримані дані свідчать, що поширення алюмініту збігається з ділянкою розвитку інтенсивної сульфідизації порід (головно піритизації, втім числі золотоносної), де алюмініт утворюється з пізніх порцій низькотемпературних гідротермальних розчинів під час окиснення сірководню до сульфат-іона, і може мати парагенетичний зв'язок з низькотемпературним золото-ртутним зруденінням. Тому перспективні ділянки виявлення алюмініту ми пов'язуємо з Північношевченківським родовищем доломітів і вапняків, де геологорозвідувальними свердловинами виявлено потужні зони піритизації, а також з районом між селами Стила–Кипуча Криниця, де розшуковими роботами виявлено зони піритизації потужністю до 15 м. У районі Кипучої Криниці піритизація розвинута в смузі шириною до 1 км і протяжністю до 3 км уздовж Південностильського розлому.

1. *Артеменко В.М.* Алюмініт – новий вид глиноземної мінеральної сировини в Україні // *Мін. ресурси України.* 1999. № 2. С. 37–39.
2. *Гриненко В.А., Гриненко Л.Н.* Геохимия изотопов серы. М., 1974.
3. *Гриненко В.А., Устинов В.И.* Динамика фракционирования изотопов серы и кислорода при разной интенсивности бактериальной редукции // *Геохимия.* 1990. № 9. С. 1241–1250.
4. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н.* Термический анализ минералов и горных пород. Л., 1974.

5. *Сребродольский Б.И.* Алуминит из Горностаевского серопроявления (Керченский полуостров) // Минерал. сб. 1970. № 24. Вып. 4. С. 434–437.
6. *Черницына О.М., Артеменко В.М., Артеменко О.В., Пономарев В.Е.* Алуминит из золото-ртутных рудопроявлений в терригенно-карбонатных комплексах Южного Донбасса // Минерал. журн. 1999. № 2. С. 29–32.
7. *Freidman I., O'Neil J.* Data of geochemistry, compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. 1977.
8. *Rye R.O., Bethke P.M., Wasserman M.D.* The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration // Econ. Geol. 1992. Vol. 36. N 36. P. 427–434.
9. *Ustinov V.I., Grinenko V.A., Artemenko V.M.* et al. Formation conditions of the aluminite-gypsum-pyrite mineral assemblages at a Hg-Au deposit in the Donbas: isotopic evidences // Geochemistry Intern. 2001. Vol. 39. N 1. P. 583–587.

FORMATION CONDITIONS OF THE ALUMINITE MINERALIZATION IN THE SOUTH DONBAS: ISOTOPE EVIDENCE

V. Ustynov¹, V. Grynenco¹, V. Artemenko², O. Artemenko²

¹*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS
Kosygin St. 19, RU – 117975 Moscow, Russian Federation*

²*Crimean Branch of the Ukrainian State Geological Research Institute
Kirov Av. 47/2, UA – 95017 Simferopol', Ukraine
E-mail: imr@utel.net.ua*

Formation conditions of aluminite have been determined using the intrastructural isotopic method and investigation of S and O isotopic composition in attendant minerals of aluminite-gypsum-pyrite assemblages of Carboniferous terrigenous-carbonate complex in the South Donbas. The isotopic characteristics of S and O in sulphides and sulphates allowed tracing the sequence of mineral formation and the conditions of this process.

Key words: aluminite, gypsum, pyrite, quartz, intrastructural isotopic method, sulphur, oxygen, gold-mercury ore, terrigenous-carbonate formation, South Donbas.

Стаття надійшла до редколегії 26.04.2004
Прийнята до друку 12.05.2004